

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

НАНОСИСТЕМЫ:
ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА

2012, том 3, № 5

Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics
2012, volume 3(5)



НАНОСИСТЕМЫ:

ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор – академик РАН Н.Ф. Морозов (*СПбГУ, С.-Петербург*)

Зам. главного редактора – д.ф.-м.н., проф. И.Ю. Попов (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*)

Зам. главного редактора по направлениям:

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

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

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

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

Члены редколлегии:

академик РАН В.Н. Пармон (*НГУ, Новосибирск*); чл.-корр. РАН Е.А. Гудилин (*МГУ, Москва*); чл.-корр. РАН Д.А. Индейцев (*ИПМаш РАН, С.-Петербург*); чл.-корр. РАН

П.С. Копьев (*ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, С.-Петербург*); чл.-корр. РАН А.В. Лукашин (*МГУ, Москва*); чл.-корр. РАН И.В. Мелихов (*МГУ, Москва*); д.ф.-м.н., проф.

В.Г. Беспалов (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. А.Я. Вуль (*ФТИ РАН, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. А.О. Голубок (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*); д.х.н., проф.

А.Л. Ивановский (*ИХТТ УрО РАН и УрГУ, Екатеринбург*); д.ф.-м.н., проф. С.А. Козлов (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. Ю.Б. Кудасов (*ВНИИЭФ, Саров*); д.ф.-м.н., проф. С.Е. Кулькова (*ИФПМ СО РАН, Томск*); д.ф.-м.н., проф. В.А. Маргулис (*Морд. ГУ, Саранск*); д.ф.-м.н., проф. Г.П. Мирошниченко (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. Б.С. Павлов (*СПбГУ и Оклендский университет, Новая Зеландия*); д.ф.-м.н., проф. В.П. Романов (*СПбГУ, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. В.Я. Рудяк (*НГАСУ, Новосибирск*); д.х.н., проф. В.М. Таланов (*ЮРГТУ, Новочеркасск*); д.х.н., проф. П.П. Федоров (*ИОФ РАН, Москва*); д.ф.-м.н., в.н.с. А.В. Чижев (*ОИЯИ, Дубна*); к.х.н., доц. О.В. Альмяшева (*СПбГЭТУ «ЛЭТИ», С.-Петербург*); к.ф.-м.н., доц. С.А. Чивилихин (*НИУ ИТМО, С.-Петербург*).

Иностранные члены редколлегии:

чл.-корр. НАН Украины А.В. Рагуля; д.ф.-м.н., проф. В.М. Адамян (*Одесский национальный университет, Одесса, Украина*); PhD, проф. А.А. Киселев (*Университет Висконсина, США*); проф. Х. Нейдхардт (*Институт прикладного анализа и стохастики имени Вейерштрасса, Берлин, Германия*); PhD, проф. К. Панкрашкин (*Университет Париж-Юг, Орсе, Франция*), д. В. Раендран (*Центр нано науки и технологий, Тамил Наду, Индия*); проф. А. Чаттерджи (*Университет Хайдарабада, Индия*).

Редакторы:

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

Адрес: НИУ ИТМО, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49, комн. 311.

Телефон: (812)232-67-65. **E-mail:** popov@mail.ifmo.ru

Электронная версия журнала размещена на сайте: <http://nanojournal.ifmo.ru/>



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*); P.P. Fedorov (*Moscow*); A.O. Golubok (*St. Petersburg*); A.L. Ivanovskii (*Ekaterinburg*); A.A. Kiselev (*Wisconsin*); S.A. Kozlov (*St. Petersburg*); Yu.B. Kudasov (*Sarov*); S.E. Kul'kova (*Tomsk*); Corresponding member of RAS A.V. Lukashin (*Moscow*); V.A. Margulis (*Saransk*); G.P. Miroshnichenko (*St. Petersburg*); H. Neidhardt (*Berlin*); K. Pankrashkin (*Paris*); B.S. Pavlov (*St. Petersburg and Auckland*); V. Rajendran (*Tamil Nadu, India*); 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

И.С. Лобанов, Е.В. Трифанова

Прямые и обратные задачи в модели квантовых графов

I.S. Lobanov, E.S. Trifanova

Direct and inverse problems in the model of quantum graphs

6

ФИЗИКА / PHYSICS

М.С. Куля, Я.В. Грачев, В.Г. Беспалов

Получение топограмм с использованием импульсного Терагерцового рефлектометра

M.S. Kulya, Ya.V. Grachev, V.G. Bespalov

Topograms production with use of pulsed terahertz reflectometer

33

К.С. Ладутенко, П.А. Белов

Моделирование интегральных схем нанофотоники: метод FDTD

K.S. Ladutenko, P.A. Belov

Nanophotonics integrated circuits simulation: FDTD method

42

А.Г. Петрашень, Н.В. Сытенко

Поляризационные явления при когерентном возбуждении в присутствии сильного магнитного поля

A.G. Petrashen, N.V. Sytenko

Polarization phenomena in coherent excitation in the presence of a strong magnetic field

62

П.В. Ткачев, А.М. Кривцов

Использование потенциала Морзе для описания зависимости откольной прочности металлов от скорости деформирования

P.V. Tkachev, A.M. Krivtsov

Description of the dependence between the spall strength and strain rate for metals using Morse potential

70

А.С. Шалин, А.С. Кадочкин

Метод «мнимой границы» в исследовании оптических свойств упорядоченных наноструктур

A.S. Shalin, A.S. Kadochkin

Method of the “imaginary boundary” in the study of the optical properties of ordered nanostructures

76

ХИМИЯ / CHEMISTRY

А.А. Афонько, С.А. Кириллова, В.И. Альмяшев

Керамические и композиционные наноматериалы на основе ортофосфатов кальция

A.A. Afonko, S.A. Kirillova, V.I. Almjashv

Ceramic and composite nanomaterials based on calcium orthophosphates

84

А.П. Беляев, В.П. Рубец, В.В. Антипов, Н.С. Бордей О механизме начальной стадии образования наноструктур в условиях сверхнизких температур A.P. Belyaev, V.P. Rubets, V.V. Antipov, N.S. Bordei About mechanism of initial stage of formation of nanostructures in the conditions of super-low temperatures	103
И.Е. Грачева, К.Г. Гареев, В.А. Мошников, В.И. Альмяшев Исследование нанокпозиционных материалов с иерархической структурой на основе системы Y-Fe-Si-O I.E. Gracheva, K.G. Gareev, V.A. Moshnikov, V.I. Almjashev Investigation of nanocomposite materials with hierarchical structure based on Y-Fe-Si-O	111
А.А. Лугинина, П. П. Федоров, С.В. Кузнецов, М.Н. Маякова, В.В. Воронов, А.Е. Баранчиков Особенности синтеза гидрофторида и фторида бария из нитратных растворов A.A. Luginina, P.P. Fedorov, S.V. Kouznetsov, M.N. Mayakova, V.V. Voronov, A.E. Baranchikov Syntheses of barium hydrofluoride and barium fluoride from nitrate water solutions	125
А. Орлова, В.В. Соколов, Ю.А. Кукушкина, О.В. Альмяшева Наноккомпозит C-ZrO₂ на основе терморасширенного графита A. Orlova, V.V. Sokolov, J.A. Kukushkina, O.V. Almjasheva C-ZrO ₂ nanocomposite based on thermally expanded graphite	138
Информация и правила для авторов	144
Summaries	147

ПРЯМЫЕ И ОБРАТНЫЕ ЗАДАЧИ В МОДЕЛИ КВАНТОВЫХ ГРАФОВ

И. С. Лобанов, Е. С. Трифанова

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

lobanov.igor@gmail.com, etrifanova@gmail.com

PACS 72.80.Vp, 73.21.Nb, 73.22.Dj, 73.22.Pr, 73.63.Nm

В статье дается подробное изложение методов решения спектральной и транспортной задачи для квантовых графов. Даются практические рецепты нахождения энергии π -электронов и вольт-амперных характеристик для ароматических соединений в рамках модели квантовых графов. Предлагаются приемы, увеличивающие точность численного решения перечисленных задач, а также описываются возможности для распараллеливания вычислений. Также в статье предлагается основанный на генетических алгоритмах способ решения обратных задач, важных для нанотехнологий.

Ключевые слова: Квантовые графы, электронные свойства, модели ароматических соединений, алгоритмы суперкомпьютерного моделирования.

1. Введение

Одним из наиболее перспективных направлений научных исследований является изучение углерода, что подтверждается присуждением трех Нобелевских премий: по химии 1960 года Уилларду Либби «за введение метода использования углерода-14 для определения возраста в археологии, геологии, геофизике и других областях науки», по химии 1996 года Роберту Кёрлу, Гарольду Крото и Ричарду Смолли «за открытие фуллеренов», по физике 2010 года Константину Новосёлову и Андрею Гейму «за передовые опыты с двумерным материалом — графеном».

Следует отметить, что не существует алгоритма, позволяющего быстро предъявить квантовомеханическую систему, обладающие произвольными заданными свойствами. Поэтому для поиска системы с требуемыми свойствами естественно проводить отбор по желаемому критерию среди всех систем. Так как создание системы воплотить само по себе является сложной задачей, для определения свойств системы на первичном этапе применяются математическое и компьютерное моделирование.

Наиболее близкими к физической сути являются так называемые *ab initio* методы моделирования квантовомеханических систем [16], [24], [34]. Однако прямое использование этих методов на практике сталкивается с затруднением, заключающемся в огромной вычислительной сложности задачи. Основная сложность заключена в самой квантовой механике, постулирующей экспоненциальный рост сложности вычислений с увеличением числа частиц. Даже если отделить движение электронов от движения атомов, сложность вычислений остается степенной функцией от необходимого размера базиса. Так как размер базиса является степенной функцией с показателем степени, равным размерности пространства, то сложность вычислений можно снизить, если наложить дополнительные физические естественные ограничения на положение частицы, т.е. если сделать допущение, что

под действием геометрического конфайнмента рассматриваемая частица не может покинуть подпространство (подмногообразие) меньшей размерности, чем исходное. Так модель сильной связи может рассматриваться как частный случай описываемого подхода, так как по сути сводится к ограничению возможных положений частицы положениями в окрестностях атомов [16]. В модели сильной связи размер базиса растет линейно с ростом числа атомов, что делает его хорошим кандидатом для моделирования систем со значительным (сотни тысяч) числом атомов. Во многих случаях модель сильной связи дает предсказания согласующиеся с действительностью, однако в рамках этой модели все переходы происходят по существу мгновенно, и частица во время перехода не взаимодействует с другими частями системы, что не всегда верно. Следует отметить, что гамильтониан в модели сильной связи можно интерпретировать как оператор Шредингера на подходящем дискретном графе.

В ряде случаев принято заменять исходную квантовомеханическую систему непрерывной, например, достаточно большой лист графена или слой полупроводника на подложке можно моделировать плоскостью, однослойную нанотрубку — цилиндром, проводящий канал — прямой и т. п. [27], [32], [31]. Этот класс задач сводится к изучению операторов Бельтрами–Лапласа. Вычислительная сложность уменьшается с уменьшением размерности, и в ряде случаев даже возможно полное аналитическое решение. Особый интерес представляет возможность склеить несколько таких простых кусков, чтобы получить достаточно сложную схему, что является обычным приемом в схемотехнике. Объединение систем в одну существенно меняет их свойства в квантовой механике, и прогноз этих свойств вообще говоря весьма сложен. Однако, если склейка происходит только в изолированных точках, то анализ оказывается относительно прост. Простейшим примером моделей такого рода являются квантовые графы [23], [27], [8].

Квантовые графы имеют весьма давнюю историю и применялись пионерами квантовой химии [40], [39]. Обоснование корректности их применения было дано Руденбергом и Шером [38]. Строгая математическая теория квантовых графов была разработана в последние десятилетия в работах П. Экснера и др. [23], [27]. В последнем десятилетии модель квантовых графов применялась для моделирования многих квантовых систем на основе углерода: углеродных нанотрубок, сочленений нанотрубок и т. п. [10], [23], [11], [27].

Если в квантовом графе заменить некоторые ребра или вершины произвольными многообразиями, то получившийся объект называется гибридным многообразием [8]. Например, гибридным многообразием будет цепочка касающихся сфер. Ясно, что переход к гибридным многообразиям значительно расширяет число моделируемых систем, так цепочка сфер может служить моделью соединенных фуллеренов. Заметим, что любую систему можно представить в виде объединения своих кусков, но к гибридным многообразиям будут относиться только те, в которых границы кусков состоят из изолированных точек. Ясно, что на волновых функциях, зануляющихся в точках склейки, гамильтониан на гибридном многообразии совпадает с гамильтонианом на дизъюнктивном объединении составляющих многообразие кусков. Следовательно, гибридные многообразия можно отнести к классу т. н. явнорешаемых моделей [28].

В теории явнорешаемых моделей [28], [6] предполагается, что гамильтониан интересующей нас системы получается возмущением конечного (в ряде случаев счетного) ранга простой системы, все свойства которой известны. Тогда пользуясь теорией М. Г. Крейна и более современными ее формулировками (теорией пространств граничных значений, теорией Посиликано, теорией квазиграничных троек и т. п.) анализ системы сводится к изучению семейства операторов в пространстве, размерность которого совпадает с рангом возмущения [19], [8].

Следует отметить, что исследования упомянутых систем ведется не только в рамках квантовой механики. Так спектральная теория дискретных графов находит активное применение в моделировании компьютерных сетей, обработке изображений, алгоритмах ранжирования и т. д. [26], [36]. Квантовые графы также используются для моделирования электрических, механических, акустических и др. процессов в сетях разнообразной природы [29].

Из-за относительной быстроты решения прямых задач для квантовых графов [19], [8], модель квантовых графов является хорошим кандидатом для конструирования наносистем с заданными свойствами. Заметим, что полное математическое решение обратных задач в ближайшее время вряд ли возможно, поэтому для конструирования наносистем остается использовать универсальные методы, такие как генетические алгоритмы, которые требуют многократного решения прямой задачи, что и обуславливает выбор модели наносистемы. После предварительного подбора системы генетическим алгоритмом, проверить корректность решения и уточнить его свойства можно более точными методами.

Поясним, за счет чего достигается высокая скорость решения задачи в модели квантовых графов. Основой счета является знание функций Вейля (отображений Дирихле–Неймана) для составляющих частей графа, т. е. знание функции, сопоставляющей условиям Дирихле условия Неймана приводящие к тому же решению спектральной задачи для гамильтониана. Если эти функции Вейля известны, то вычисление функции Вейля для всего гибридного многообразия сводится к решению линейной системы с числом неизвестных, равным числу точек склейки кусков. Заметим, что если некоторые куски многообразия совпадают, то вычислять функцию Вейля для них нужно только один раз, таким образом, например, для квазифракталов вычисление функции Вейля имеет линейную сложность по номеру генерации, хотя число кусков системы растет экспоненциально. Аналогично для систем, имеющих абелевы группы периодичности, сложность вычислений линейна по порядку группы. Таким образом значительный выигрыш достигается, если система имеет несколько одинаковых частей, что является общим местом при моделировании систем, получаемых из графена [16], [15].

Для использования всей вычислительной мощи суперкомпьютера в настоящее время необходимо использование хорошо распараллеливаемых алгоритмов. В случае модели гибридных многообразий распараллеливание возможно по следующим направлениям, кроме распараллеливания обычных матричных операций.

Во-первых, вычисление функции Вейля для гибридного многообразия состоит из вычисления функций Вейля для кусков многообразия с последующим решением вспомогательной системы, в которую входят функции Вейля частей. Т.е. алгоритм вычисления функции Вейля полностью укладывается в стандартную схему map-reduce, являющуюся классической моделью распределенных вычислений.

Во-вторых, для вычисления уровней энергии необходимо искать нули некоторых вспомогательных функций, выражающихся через функции Вейля, причем известно, что нули заключены на интервалах, ограниченных уровнями энергии частей гибридного многообразия. Тем самым вычисления для каждого интервала энергии производятся независимо, допуская тривиальное распараллеливание.

В-третьих, вычисление собственных функций для данного уровня энергии производится сверху вниз, вычисляя сначала граничные условия поочередно для каждого уровня разбиения многообразия и затем восстанавливая значения волновой функции во внутренних точках, путем вычисления значений функций Грина для кусков. Таким образом вычисление значений собственной функции на каждом из кусков можно производить независимо, т.е. вычисления легко распараллеливаются.

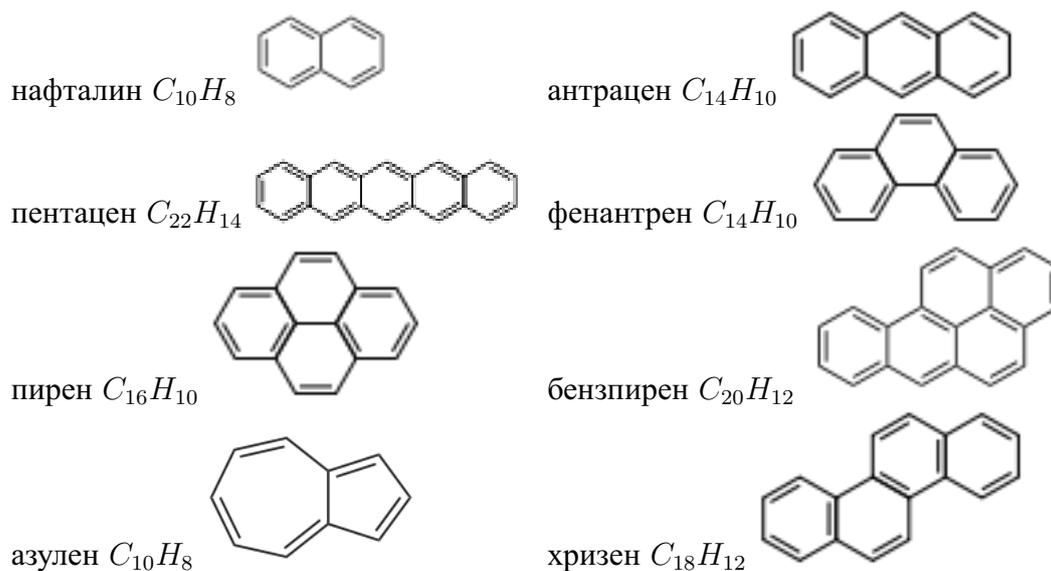


Рис. 1. Примеры ароматических соединений

Наконец, предлагаемый в данной статье генетический алгоритм поиска систем с заданными свойствами изначально ориентирован на распределенные вычисления, так как вычисления свойств каждого из членов популяции производится независимо и одновременно.

Таким образом, предлагаемый подход позволяет изучать системы с миллионами атомов даже на обычном компьютере при специальном конструировании системы со множеством подобных частей, а также позволяет изучать произвольные большие ансамбли частиц на суперкомпьютере, опираясь на параллельные вычисления.

Особый интерес представляет влияние электромагнитного поля на свойства системы. Оказывается, что это влияние легко учитывается в рамках парадигмы гибридных многообразий. В работах [25], [37] демонстрируется, каким образом магнитное поле добавляется в систему, и показан пример расчета для постоянного однородного магнитного поля. В работе [10] предьявлены методы изучения влияния электрического поля, в частности вычисляются вольт-амперные характеристики для модели квантового графа.

Системы на основе графана являются новой областью в теории моделей квантовых графов. Однако мы предполагаем, что хорошее приближение может быть получено при адекватном выборе потенциала на ребрах, отвечающих C–N связям, что требует экспериментальной проверки.

Решение прямых задач, описываемое в настоящей статье, может быть автоматизировано с помощью программной библиотеки, разработанной одним из авторов статьи [18].

2. Модель квантовых графов для ароматических соединений

Первое обоснование квазиодномерности движения π -электронов в ароматических соединениях (см. рис. 1) было дано в работе [2]. В рамках предложенного подхода каждая химическая связь заменяется на узкую трубку, в которой движется электрон, и из которой он не может уйти. Считая ширину трубки пренебрежимо малой, получаем, что электрон движется по сети из одномерных проводников. Математически данная процедура может

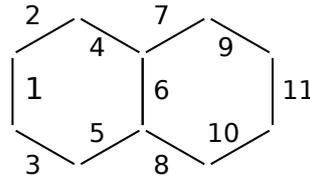


Рис. 2. Разбиение графа на ребра и выбор нумерации

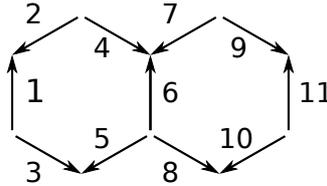


Рис. 3. Выбор ориентации ребер

быть обоснованна предельным переходом, проделанным в работах [4]. Практическое применение этого подхода для моделирования систем на основе графена с помощью квантовых графов продемонстрировано в работах [9], [10], [11] и др.

В настоящем разделе мы напоминаем математические конструкции, необходимые для анализа на квантовых графах. Описание других формализмов и ряда деталей можно найти, например, по ссылкам из обзора [3]. Для наглядности изложения будем иллюстрировать изложение на примере нафталина.

Сначала граф представляется в виде объединения семейства ребер, которые необходимо некоторым произвольным образом занумеровать (см. рис. 2). Обозначим множество индексов через E . отождествим каждый отрезок $e \in E$ с интервалом $[0, l_e]$. Чтобы данная процедура была однозначной, укажем, какому концу соответствует 0. Для этого фиксируем ориентацию на графе и считаем, что начало каждого ребра соответствует нулю (рис. 3). Отметим, что ориентация выбирается произвольно и не влияет на физические свойства, однако не может изменяться в процессе вычислений.

Пусть φ - волновая функция всего, графа, а φ_e - ее сужение на ребро e . Гамильтониан H_e действует на φ_e как оператор Шредингера:

$$H_e \varphi_e(x) = -\varphi_e''(x) + V_e(x) \varphi_e(x),$$

и формально определен на функциях из C_0^∞ , $x \in [0, l_e]$ обозначает локальную координату в смысле указанного выше соответствия ребер и интервалов. Определение явного (точного) вида потенциала V_e составляет отдельную проблему, однако в большинстве работ, включая [2], потенциал на ребрах при отсутствии внешних полей полагается равным нулю.

Отметим, что мы определили наш оператор только на гладких функциях с компактным носителем, т.е. все рассмотренные выше функции обращались в нуль в некоторых окрестностях всех концов ребер. Формально такой оператор S определен как прямая сумма сужений H_e на функции из $C_0^\infty [0, l_e]$ по всем ребрам $e \in E$. Искомый гамильтониан H есть самосопряженный оператор, являющийся расширением оператора S [3]. Чтобы зафиксировать оператор H единственным образом, необходимо задать граничные условия, которым удовлетворяют волновые функции в узлах (вершинах) графа. Причем согласно принципу локальности граничные условия могут связывать только ребра, соединенные в вершине.

Согласно общей теории для задания граничных условий на одном ребре нужна пара операторов граничных значений Γ_e^0, Γ_e^1 , сопоставляющих функции на ребре e пару комплексных чисел. В случае гладкого потенциала V_e (например, $V_e = 0$) в качестве операторов граничных значений берут [3]

$$\Gamma_e^0 f_e = \begin{pmatrix} f_e(0) \\ f_e(l_e) \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \Gamma_e^1 f_e = \begin{pmatrix} f_e'(0) \\ -f_e'(l_e) \end{pmatrix},$$

т.е. $\Gamma_e^0 f_e = 0$ задает условие Дирихле, а $\Gamma_e^1 f_e = 0$ — условие Неймана на ребре e . На практике условия Дирихле или Неймана встречаются редко, так как означают, что ребро изолировано от всех остальных.

Более употребительными являются условия Кирхгофа вида:

$$f_{e_1}(v) = f_{e_2}(v) = \dots = f_{e_n}(v),$$

$$\sum_{k=1}^n \partial f_{e_k}(v) = 0,$$

где e_1, \dots, e_n — ребра, имеющие общую вершину v , $f_e(v)$ — значение на ребре e в вершине v , $\partial f_e(v)$ — внешняя производная f в вершине v :

$$\partial f_e(v) = \begin{cases} -f_e'(0), & \text{если } v \text{ — начало } e; \\ f_e'(l_e), & \text{если } v \text{ — конец } e. \end{cases}$$

Иногда рассматриваются обобщенные условия Кирхгофа:

$$f_{e_1}(v) = f_{e_2}(v) = \dots = f_{e_n}(v) = \alpha \sum_{k=1}^n \partial f_{e_k}(v)$$

и магнитные условия Кирхгофа (см. главу 7)

$$e^{i\theta_1} f_{e_1}(v) = e^{i\theta_2} f_{e_2}(v) = \dots = e^{i\theta_n} f_{e_n}(v),$$

$$\sum_{k=1}^n e^{i\theta_k} \partial f_{e_k}(v) = 0,$$

для некоторых $\theta_k \in [0, 2\pi]$.

Обозначим через $\Gamma_e^j f(v)$ компоненту вектора $\Gamma_e^j f$, отвечающую значению в вершине v , т.е. для гладкого V_e

$$\Gamma_e^0 f_e(v) = \begin{cases} f_e(0), & \text{если } v \text{ — начало } e; \\ f_e(l_e), & \text{если } v \text{ — конец } e; \end{cases}$$

$$\Gamma_e^1 f_e(v) = \begin{cases} -f_e'(0), & \text{если } v \text{ — начало } e; \\ f_e'(l_e), & \text{если } v \text{ — конец } e. \end{cases}$$

Тогда условия Кирхгофа записываются так:

$$\begin{cases} \Gamma_{e_1}^0 f(v) = \Gamma_{e_2}^0 f(v) = \dots = \Gamma_{e_n}^0 f(v); \\ \sum_{k=1}^n \Gamma_{e_k}^1 f(v) = 0. \end{cases}$$

В таком виде условия Кирхгофа можно распространить на случай потенциала V с особенностями. В наиболее общем виде условие в вершине v имеет вид

$$A_v \Gamma^0 f(v) = B_v \Gamma^1 f(v),$$

где

$$\Gamma^0 f(v) = \begin{pmatrix} \Gamma_{e_1}^0 f(v) \\ \dots \\ \Gamma_{e_n}^0 f(v) \end{pmatrix}, \quad \Gamma^1 f(v) = \begin{pmatrix} \Gamma_{e_1}^1 f(v) \\ \dots \\ \Gamma_{e_n}^1 f(v) \end{pmatrix}$$

– вектора граничных значений в вершине v . Здесь e_1, \dots, e_n – все ребра инцидентные вершине v , причем если ребро – петля, его нужно считать дважды.

Отметим, что n равно кратности вершины v и $\Gamma^0 f(v), \Gamma^1 f(v) \in \mathbb{C}^n$.

A_v и B_v – матрицы размером $n \times n$ такие, что

- (1) ранг матрицы, полученной приписыванием A_v к B_v слева, равен n ;
- (2) $A_v B_v^* = B_v A_v^*$, где $*$ означает эрмитово сопряжение.

Для условий Кирхгофа матрицы A_v и B_v можно записать различными способами, однако лучше всего их записывать в следующем симметричном виде:

$$A_v = \begin{pmatrix} n-1 & -1 & \dots & -1 \\ -1 & n-1 & \dots & -1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ -1 & -1 & \dots & n-1 \end{pmatrix}; \quad B_v = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ 1 & 1 & \dots & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & 1 & \dots & 1 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Выпишем граничные условия Кирхгофа для модели молекулы нафталина (так как длины всех ребер равны, то будем считать $l_e \equiv 1$):

$$\left\{ \begin{array}{ll} f_1(0) = f_3(0); & f'_1(0) + f'_3(0) = 0; \\ f_1(1) = f_2(1); & f'_1(1) + f'_2(1) = 0; \\ f_3(1) = f_5(1); & f'_3(1) + f'_5(1) = 0; \\ f_2(0) = f_4(0); & f'_2(0) + f'_4(0) = 0; \\ f_5(0) = f_6(0) = f_8(0); & f'_5(0) + f'_6(0) + f'_8(0) = 0; \\ f_4(1) = f_6(1) = f_7(1); & f'_4(1) + f'_6(1) + f'_7(1) = 0; \\ f_7(0) = f_9(0); & f'_7(0) + f'_9(0) = 0; \\ f_8(1) = f_{10}(1); & f'_8(1) + f'_{10}(1) = 0; \\ f_9(1) = f_{11}(1); & f'_9(1) + f'_{11}(1) = 0; \\ f_{11}(0) = f_{10}(0); & f'_{11}(0) + f'_{10}(0) = 0. \end{array} \right.$$

Как мы видим для ручного счета система получается довольно большой, хотя молекула простая. Однако в данном примере счет можно упростить, заметив, что в вершине кратности 2 граничные условия Кирхгофа равносильны условию непрерывности, поэтому вершины кратности 2 можно исключить, объединив несколько ребер в одно (возможно, при этом необходимо изменить ориентацию ребер).

Так, для нафталина можно объединить ребра 5–3–1–2–4 и ребра 7–9–11–10–8, оставив тем самым только две вершины кратности 3.

В матричном виде граничные условия можно записать так

$$\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1(0) \\ f_3(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -f'_1(0) \\ -f'_3(0) \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_5(0) \\ f_6(0) \\ f_8(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -f'_5(0) \\ -f'_6(0) \\ -f'_8(0) \end{pmatrix}.$$

Далее предлагается альтернативный подход, основанный на функции Вейля.

Рассмотрим ребро e и зафиксируем на нем граничные условия $F_e = \Gamma_e^0 f \in \mathbb{C}^2$. В силу единственности решения f дифференциального уравнения $H_e f_e = \xi f_e$ с граничными условиями $\Gamma_e^0 f = F_e$, можно корректно определить

$$Q_e(\xi)F_e = \Gamma_e^1 f.$$

Отображение $Q_e(\xi) : \mathbb{C}^2 \rightarrow \mathbb{C}^2$ — линейно и корректно определено для всех $\xi \in \mathbb{C}$, при которых решение краевой задачи существует и единственно.

В силу определений матрица $Q(\xi)$ существует для всех ξ кроме спектра Дирихле σ_D , где

$$\sigma_{D,e} = \{ \xi : \exists f_e \neq 0 : H_e f_e = \xi f_e, \Gamma_e^0 f = 0 \}.$$

Если же $\xi \in \sigma_{D,e}$, то $\Gamma_e^0 f = 0$ для всякого решения f уравнения $H_e f_e = \xi f_e$.

Т.о. всегда можно подобрать функции $D_e(\xi)$ и $N_e(\xi)$ такие, что

$$D_e(\xi)\Gamma_e^0 f_e = N_e(\xi)\Gamma_e^1 f_e \quad \text{для} \quad \forall f_e : H_e f_e = \xi f_e.$$

Отметим, что в приложениях функции $D_e(\xi)$ и $N_e(\xi)$ можно выбрать аналитическим по ξ . Например, для гладкого потенциала V_e существует фундаментальное решение уравнения

$$\begin{cases} f_e(x) = \theta_e(x)f_e(0) + \varphi_e(x)f'_e(0); \\ \theta_e(0) = \varphi'_e(0) = 1, \\ \theta'_e(0) = \varphi_e(0) = 0. \end{cases}$$

Откуда

$$N \begin{pmatrix} -f'_e(0) \\ f'_e(l_e) \end{pmatrix} = D \begin{pmatrix} f_e(0) \\ f_e(l_e) \end{pmatrix}, \quad \text{где} \quad N = \begin{pmatrix} \varphi_e(l_e) & 0 \\ 0 & \varphi_e(l_e) \end{pmatrix}, \quad D = \begin{pmatrix} \theta_e(l_e) & -1 \\ -1 & \varphi'_e(l_e) \end{pmatrix}.$$

Так как $\varphi, \theta, \varphi', \theta'$ аналитически зависят от ξ , то матрицы N и D тоже аналитически зависят от ξ . В случае четного потенциала $V(x) = V(l_e - x) \forall x$ справедливо $\theta_e(l_e) = \varphi'_e(l_e)$. Например для $V \equiv 0$ имеем

$$\theta_e(l_e) = \varphi'_e(l_e) = \cos(\sqrt{-\xi}l_e), \quad \varphi_e(l_e) = \frac{\sin(\sqrt{-\xi}l_e)}{\sqrt{-\xi}}.$$

Заметим, что полученная функция φ_e аналитична на римановой поверхности для $z \mapsto \sqrt{z}$.

При $l \rightarrow 0$ справедливо $f(0) = f(l), f'(0) = f'(l)$, т.к.

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -f'(0) \\ f'(l) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f(0) \\ f(l) \end{pmatrix}.$$

При $V = 0$ имеем $\varphi(x) = \frac{\sin \sqrt{-\xi}x}{\sqrt{-\xi}}, \theta(x) = \varphi'(x) = \cos \sqrt{-\xi}x$.

Однако условие

$$\begin{pmatrix} \varphi & 0 \\ 0 & \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -f'(0) \\ f'(l) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \theta & -1 \\ -1 & \varphi' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f(0) \\ f(l) \end{pmatrix}$$

дает верный ответ при $l \neq 0$. При $l \rightarrow 0$ из $f \in C^1$ должно быть

$$f(0) = f(l), \quad f'(0) = f'(l).$$

Для всех $l \geq 0$ верный ответ дают условия

$$N \begin{pmatrix} -f'(0) \\ f'(l) \end{pmatrix} = D \begin{pmatrix} f(0) \\ f(l) \end{pmatrix},$$

где

$$N = \begin{pmatrix} e^{l\sqrt{-\xi}/2} & e^{-l\sqrt{-\xi}/2} \\ e^{-l\sqrt{-\xi}/2} & e^{l\sqrt{-\xi}/2} \end{pmatrix}, \quad D = \sqrt{-\xi} \begin{pmatrix} e^{l\sqrt{-\xi}/2} & -e^{-l\sqrt{-\xi}/2} \\ -e^{l\sqrt{-\xi}/2} & e^{l\sqrt{-\xi}/2} \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Покажем, что уравнение

$$H_e f_e = \xi f_e \quad (4)$$

можно заменить на эквивалентное уравнение

$$D_e \Gamma_e^0 f_e = N_e \Gamma_e^1 f_e \quad (5)$$

на вектора $\Gamma_e^0 f_e, \Gamma_e^1 f_e$. Мы уже показали, что для каждого решения f уравнения (4) выполняется условие (5). Пусть теперь для некоторых векторов $F^0 = \Gamma_e^0 f_e$ и $F^1 = \Gamma_e^1 f_e$ выполняется (5). Тогда для $\xi \notin D_e$ в силу существования и единственности решения дифференциального уравнения можно найти решение f уравнения (4), удовлетворяющее $F^0 = \Gamma_e^0 f_e$, причем для этого f выполняется $F^1 = \Gamma_e^1 f_e$. Аналогично для $\xi \in D_e$ существует и единственное решение f уравнения (4), удовлетворяющее $F^1 = \Gamma_e^1 f_e$, причем выполняется $F^0 = \Gamma_e^0 f_e$. Значит (4) и (5) равносильны, и существует отображение $\begin{pmatrix} F^0 \\ F^1 \end{pmatrix} \rightarrow f$, являющееся биекцией между пространствами решений (5) и (4). Таким образом систему дифференциальных уравнений (2) мы заменяем на системы

$$\begin{cases} D_e F_e^0 = N_e F_e^1 & \forall e \in E; \\ A_e F^0(v) = B_e F^1(v) & \forall v \in V, \end{cases} \quad (6)$$

где используются обозначения $F_e^j = \Gamma_e^j f, F^j(v) = \Gamma^j f(v), j = 0, 1$. Отметим, что F_e^j и $F^j(v)$ — это разные обозначения для одного вектора, координаты которого упорядочены по-разному. В отличие от системы (2), система (6) имеет конечный размер, равный удвоенному числу ребер. Однако в отличие от (2) система (6) не является линейной, т.е. для нее не подходит обычный способ поиска собственных значений.

Далее рассматривается один из способов эффективного решения системы (6). Составим векторы F^j из всех значений $F_e^j, e \in E$ (или $F^j(v), v \in V$), занумерованных каким либо подходящим образом, причем нумерации для $j = 0$ и $j = 1$ должны совпадать. Определим матрицы D, N и A, B таким образом, что

$$D_e F_e^0 = N_e F_e^1 \quad \forall e \quad \Leftrightarrow \quad DF^0 = NF^1$$

и

$$A_v F^0(v) = B_v F^1(v) \quad \forall v \quad \Leftrightarrow \quad AF^0 = BF^1.$$

Из альтернативы Фредгольма ясно, что матричное решение (6) существует, если и только если

$$\det \begin{pmatrix} A & B \\ N & D \end{pmatrix} = 0.$$

Т.е. $\xi \in \text{spec } H \Leftrightarrow \det \begin{pmatrix} A & B \\ N & D \end{pmatrix} = 0$ и вопрос нахождения $\text{spec } H$ сводится к нахождению нулей функции $d(\xi) = \det \begin{pmatrix} A & B \\ N & D \end{pmatrix}$. Как известно, зависимость определителя d от ξ аналитическая, однако она слишком сложна, чтобы быстро находить нули. Перепишем систему (6) для случая существования N^{-1} :

$$\begin{cases} AF^0 = BF^1; \\ NF^1 = DF^0. \end{cases} \quad \begin{cases} AF^0 = BN^{-1}DF^0; \\ F^1 = N^{-1}DF^0. \end{cases} \quad \Rightarrow \quad (A - BN^{-1}D)F^0 = 0.$$

Значит, решение существует только при $\det(A - BN^{-1}D) = 0$. Аналогичное уравнение для случая существования D^{-1} : $\det(AD^{-1}N - B) = 0$. Функция $Q(\xi) = N^{-1}D$ называется функцией Вейля. Она обладает свойством

$$\frac{\partial Q}{\partial \xi} \geq 0. \quad (7)$$

Так как матрица $Q(\xi)$ самосопряженная для вещественных ξ , то для нее есть полный набор вещественных собственных значений $\mu_k(\xi)$, причем в силу (7) функции $\mu_k(\xi)$ локально монотонно возрастают. Так как N и D аналитические функции переменной ξ , то $Q(\xi)$ также аналитична за исключением точек ξ таких, что $\det N(\xi) = 0$, т.е. $\xi \in \sigma_D$. Т.о. Q имеет только изолированные особенности, которые согласно общей теории являются полюсами первого порядка. Следовательно, функции μ_k обладает теми же особенностями, что и Q . Получаем, что функции $\mu_k(\xi)$ — непрерывные монотонно возрастающие функции на каждом интервале, не содержащем точек из σ_D , которые либо имеют бесконечный предел в точке из σ_D , либо непрерывны и гладко продолжаются на следующий интервал. Это свойство позволяет численно находить решение ξ методами дихотомии, секущей, Ньютона и т.п.

Заметим, что без ограничения общности можно считать один из операторов A или B положительно определенным. Рассмотрим случай положительно определенного B . Тогда функция $W(\xi) := A - BQ(\xi)$ удовлетворяет

$$\frac{\partial W}{\partial \xi} \geq 0, \quad (8)$$

и имеет полюса в тех же точках, где $Q(\xi)$. Тогда для W существует полное семейство собственных значений $\nu_k(\xi)$, которые монотонно возрастают, имеют те же особенности, что и $\mu_k(\xi)$ (см. рис. 4). Так как $\xi \in \text{spec } H \Leftrightarrow \exists k : \nu_k(\xi) = 0$, то анализ $\text{spec } H$ равносильен анализу ν_k .

Отметим еще одно свойство:

$$Q^*(\xi) = Q(\bar{\xi}) \quad \text{для } \forall \xi \in \mathbb{C}. \quad (9)$$

4. Связь с дискретными графами. Модель сильной связи

Весьма популярной простой моделью является модель нахождения электронного спектра для твердых тел. Данная модель сводится к исследованию спектра дискретных графов. В настоящем разделе мы покажем, как можно включить модель сильной связи и спектральную задачу для дискретных графов в общую схему исследования квантовых графов.

Гамильтониан сильной связи действует на функцию, заданную в узлах (атомах); обозначим ее $v \rightarrow t_v$. Гамильтониан задается выражением

$$H^t t_v = (\deg v) \cdot t_v - \sum_{v' \sim v} t_{v'},$$

где сумма берется по всем соседям v' вершины v . Т.е. спектральное уравнение имеет вид

$$at_v - b \sum_{v'} t_{v'} = \xi t_v.$$

Зададим такой же оператор подходящим выбором A , B , N и D . Зафиксируем условия Кирхгофа. Тогда можно положить $f_e(v) = t_v$ для всех ребер e , содержащих v , и

$$\sum_{e: v \sim e} f'_e(v) = \alpha t_v.$$

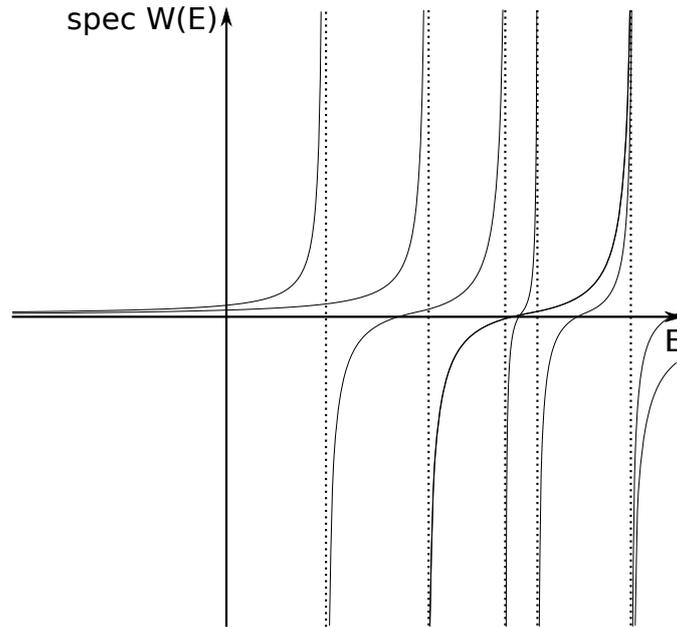


РИС. 4. Поведение двух собственных значений матрицы Вейля. Собственные значения растут монотонно с ростом энергии E , стремятся к нули при $E \rightarrow -\infty$ и аналитичны всюду за исключением, может быть, точек спектра Дирихле, где они могут иметь простые полюса.

Находя элементы матриц N и D , получаем эквивалентную задачу для квантового графа

$$\begin{cases} f_e(v) = t_v, e \sim v; & \sum_{e \sim v} f'_e(v) = 0; \\ \begin{pmatrix} \deg 0 & 0 \\ 0 & \deg l_e \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -f'_e(0) \\ f'_e(l_e) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\xi - a & b \\ b & -\xi - a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_e(0) \\ f_e(l_e) \end{pmatrix}. \end{cases}$$

Заметим, что в простых случаях (например, если все ребра квантового графа имеют одну длину и все вершины имеют одну кратность) спектр квантового графа выражается через спектр дискретного графа простой формулой [1].

5. Подграфы. Оптимизация

Как раньше было показано, граф для модели нафталина задается следующим набором условий:

$$\begin{cases} \text{Условия Кирхгофа:} & 1_1 + 2_1, 2_0 + 4_0, 3_0 + 1_0, 3_1 + 5_1, 4_1 + 6_1 + 7_1, 5_0 + 6_0 + 8_0, \\ \text{Условия Кирхгофа:} & 7_0 + 9_0, 8_1 + 10_1, 9_1 + 11_1, 11_0 + 10_0; \\ \text{Свободное движение:} & 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11. \end{cases} \quad (10)$$

Здесь мы обозначили e_0 — начало, e_1 — конец ребра $e \in E$. Буквально, условие $1_1 + 2_1$ означает, что должны выполняться граничные условия:

$$A \begin{pmatrix} f'_1(l_1) \\ f'_2(l_2) \end{pmatrix} = B \begin{pmatrix} f(l_1) \\ f(l_2) \end{pmatrix},$$

где A и B определяются типом граничных условий; для условий Кирхгофа A и B определены формулой (1). Граничные условия могут связывать и большее число ребер. Например,

условие $5_0 + 6_0 + 8_0$ означает

$$A \begin{pmatrix} -f'_5(0) \\ -f'_6(0) \\ -f'_8(0) \end{pmatrix} = B \begin{pmatrix} f_5(0) \\ f_6(0) \\ f_8(0) \end{pmatrix}.$$

Ясно, что запись граничных условий можно распространить на условия общего вида, связывающие вместе начала и концы ребер:

$$a_{0/1} + b_{0/1} + \dots + z_{0/1} \Leftrightarrow A \begin{pmatrix} \pm f'_a(0/l_a) \\ \dots \\ \pm f'_z(0/l_z) \end{pmatrix} = B \begin{pmatrix} f_a(0/l_a) \\ \dots \\ f_z(0/l_z) \end{pmatrix},$$

где нижний индекс при ребре x принимает либо значение 0 (начало ребра), в этом случае в соответствующей позиции в векторе граничных значений стоит $f_x(0)$ и $-f'_x(0)$, или принимает значение 1, в этом случае в векторе граничных условий стоят $f_x(l_x)$ или $f'_x(l_x)$. Заметим, что в отличие от условий Кирхгофа в общей ситуации порядок вершин важен.

Условие «Свободное движение» в (10) означает, что на e задан свободный оператор Шредингера, который, как показано выше, можно заменить на энергозависящие граничные условия:

$$N \begin{pmatrix} -f'_e(0) \\ f_e(l_e) \end{pmatrix} = D \begin{pmatrix} f(0) \\ f(l_e) \end{pmatrix},$$

где N и D заданы выражением (3).

Как мы видим, полная система оказывается довольно большой, размера 22×22 . Для нахождения спектра графа необходимо многократно вычислять определитель системы, вычисление которого имеет сложность $c_\alpha N^\alpha$, где N — число концов ребер системы, и константа $2 < \alpha \leq 3$ зависит от используемого алгоритма. Далее мы покажем, как можно уменьшить сложность вычислений, разбив граф на подграфы, и проводя вычисления для каждого подграфа в отдельности.



Рис. 5. Подграф из ребер 1 и 2

Чтобы продемонстрировать идею, заметим, что два последовательно соединенных ребра можно заменить на одно ребро с длиной, равной сумме длин исходных. Действительно, рассмотрим подграф из ребер $1 + 2$ (рис. 5). Для них система имеет вид

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ \frac{\sin \sqrt{-\xi}x}{\sqrt{-\xi}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sin \sqrt{-\xi}x}{\sqrt{-\xi}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\sin \sqrt{-\xi}x}{\sqrt{-\xi}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{\sin \sqrt{-\xi}x}{\sqrt{-\xi}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -f'_1(0) \\ f'_1(1) \\ -f'_2(0) \\ f'_2(1) \end{pmatrix} = \\ = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 & 1 \\ \cos \sqrt{-\xi}x & -1 & 0 & 0 \\ -1 & \cos \sqrt{-\xi}x & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \sqrt{-\xi}x & -1 \\ 0 & 0 & -1 & \cos \sqrt{-\xi}x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1(0) \\ f_1(1) \\ f_2(0) \\ f_2(1) \end{pmatrix}.$$

Первые две строки соответствуют граничным условиям

$$A \begin{pmatrix} f_1'(1) \\ f_2'(1) \end{pmatrix} = B \begin{pmatrix} f_1(1) \\ f_2(1) \end{pmatrix},$$

остальные строки – условиям на ребрах. Исключим из системы переменные $f_1(1)$, $f_1'(1)$, $f_2(1)$, $f_2'(1)$. Для этого перенесем все члены уравнения налево и переставим столбцы таким образом, что устраняемые переменные шли первыми:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 & 0 & \varphi & 0 & \theta & 0 \\ \varphi & 0 & \varphi' & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & \varphi & 0 & \theta \\ 0 & \varphi & 0 & \varphi' & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1'(1) \\ f_2'(1) \\ f_1(1) \\ f_2(1) \\ -f_1'(0) \\ -f_2'(0) \\ f_1(0) \\ f_2(0) \end{pmatrix} = 0$$

Эту же систему можно записать в матричном виде, записав в вектор F_i исключаемые переменные, в вектор F_e оставшиеся переменные, и обозначив через A , B и C блоки матрицы системы размеров 4×4 , 2×4 и 2×4 соответственно:

$$\begin{pmatrix} A & B \\ C & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_i \\ F_e \end{pmatrix} = 0. \quad (11)$$

При условии обратимости матрицы A , система оказывается эквивалентна следующей:

$$\begin{cases} F_i = -A^{-1}BF_e; \\ CF_i = 0 \end{cases} \Leftrightarrow (CA^{-1}D)F_e = 0, \text{ где } A^{-1} = \frac{1}{\varphi} \begin{pmatrix} \varphi' & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varphi' & 1 \\ -\varphi & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\varphi & 0 \end{pmatrix},$$

Перемножая матрицы, получаем:

$$CA^{-1}B = \begin{pmatrix} \varphi' + \varphi & \varphi' - \varphi & \theta' + \theta & \theta' - \theta \\ \varphi' - \varphi & \varphi' + \varphi & \theta' - \theta & \theta' + \theta \end{pmatrix}.$$

Следовательно, исходную систему можно заменить на эквивалентную ей меньшего размера, которая связывает только значения функции на графе во «внешних» вершинах, т.е. инцидентных ребрам, не входящим в подграф.

$$\begin{pmatrix} \varphi' + \varphi & \varphi' - \varphi \\ \varphi' - \varphi & \varphi' + \varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -f_1'(0) \\ -f_2'(0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\theta' - \theta & -\theta' + \theta \\ \theta - \theta' & -\theta - \theta' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_1(0) \\ f_2(0) \end{pmatrix}$$

Следует отметить, что выше мы исключили F_e из системы (11) в предположении обратимости матрицы A . Рассмотрим случай вырожденной матрицы A . Ранг матрицы $\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}$ не может быть больше размера F_i , т.е. суммы кратностей внутренних вершин. Пусть ранг максимален, тогда преобразованием Гаусса можно привести систему к виду

$$\begin{pmatrix} A & B \\ 0 & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} F_i \\ F_e \end{pmatrix} = 0, \quad \det A \neq 0.$$

Из этой системы однозначно находится $F_i = -A^{-1}BF_e$, и система оказывается равносильной системе $DF_e = 0$. Предположим, что $\text{rang} \begin{pmatrix} A \\ C \end{pmatrix}$ не максимален. Это означает, что

найдется вектор вида $\begin{pmatrix} F_i \\ 0 \end{pmatrix}$, удовлетворяющий системе. В свою очередь это означает, что существует собственная функция, локализованное на подграфе. Исследуем вопрос возможности исключения из системы переменных F_i в случае наличия локализованных на графе собственных функций. Приведем матрицу $\begin{pmatrix} A \\ C \end{pmatrix}$ к диагональному виду Ядро $\text{Ker} \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix}$ состоит из векторов $(0, 0, \dots, 0, x, x, \dots, x, 0, 0, \dots, 0)$ таких, что $n+k$ строки нулевые. Эти векторы могут быть собственными и при $B_{n+k} \neq 0$, но только при подходящем значении F_e . Т.о. исключить можно только n переменных.

Подытоживая, аналогично тому, как мы заменили дифференциальный оператор на ребре на условия Дирихле–Неймана, связывающие значения собственных функций на концах ребер, можно заменить подграф на условия, связывающие значения собственных функций только на внешних концах ребер графа.

Как было показано выше, исключение N внутренних вершин из графа с M внешними вершинами имеет сложность, равную сложности обращения матрицы A и перемножения матриц $CA^{-1}B$, что имеет итоговую сложность $c_\beta N^\beta + c_\gamma N^\gamma M$, где $2 < \beta \leq 3$, $1 < \gamma \leq 2$ в зависимости от алгоритма. Покажем, каким образом применение алгоритма «разделяй и властвуй» позволяет уменьшить сложность вычислений. Рассмотрим для простоты граф из 2^{n-1} ребер (т.е. 2^n концов ребер), причем будем полагать, что для всех шаров в графе справедлива оценка

$$\#\partial B \leq c_\delta (\#B)^\delta, \quad 0 \leq \delta \leq 1, \quad (12)$$

где $\#B$ — число концов ребер, лежащих в шаре, а $\#\partial B$ — число концов ребер, входящих в вершины границы шара. В силу указанной оценки, число внешних концов ребер не превосходит $c_\delta 2^{n\delta}$, а число внутренних концов очевидно меньше 2^n , следовательно сложность исключения внутренних концов ребер можно оценить как

$$c_\beta 2^{n\beta} + c_\gamma 2^{n\gamma} c_\delta 2^{n\delta} \leq c_\epsilon 2^{n\epsilon},$$

для $\epsilon = \max(\beta, \gamma + \delta)$, $2 < \epsilon \leq 3$. Разобьем теперь граф на два подграфа с числом концов ребер равным 2^{n-1} . В силу оценки (12) общая граница подграфов не может быть больше $c_\delta 2^{(n-1)\delta}$. Аналогично приведенным выше рассуждениям, сложность исключения внутренних концов ребер из одного подграфа оценивается сверху величиной $c_\epsilon 2^{(n-1)\epsilon}$. После исключения внутренних концов ребер для подграфов, в исходном графе остается $c_\delta 2^{(n-1)\delta}$ внутренних концов ребер, являющихся общей границей для подграфов. Их исключение имеет сложность

$$c_\beta (c_\delta 2^{(n-1)\delta})^\beta + c_\gamma (c_\delta 2^{(n-1)\delta})^\gamma c_\delta 2^{(n-1)\delta} \leq c_\beta c_\delta^\beta 2^{(n-1)\delta\beta} + c_\gamma c_\delta^{\gamma+1} 2^{(n-1)\delta(\gamma+1)} \leq c_\theta 2^{(n-1)\theta},$$

для $\theta = \delta \max(\beta, \gamma + 1)$, $0 < \theta \leq 3$. Таким образом итоговая сложность исключения концов ребер через разбиение на два подграфа равна

$$2c_\epsilon 2^{(n-1)\epsilon} + c_\theta 2^{(n-1)\theta}.$$

Заметим, что исключение внутренних концов ребер для подграфов тоже можно было проводить разбив каждый из них на два подграфа и т.д. Выполним такое разбиение k раз, мы получаем алгорит сложности не превосходящей

$$2^k c_\epsilon 2^{(n-k)\epsilon} + \sum_{j=1}^k 2^{j-1} c_\theta 2^{(n-j)\theta} = c_\epsilon 2^{(n-k)\epsilon+k} + c_\theta 2^{n\theta-1} \sum_{j=1}^k 2^{j(1-\theta)}. \quad (13)$$

Выполнив предельно возможное количество разбиений $k = n$, получаем алгоритм сложности

$$c_\epsilon 2^n + c_\theta 2^{n\theta-1} \sum_{j=1}^n 2^{j(1-\theta)} \leq c_\epsilon 2^n + c_\theta 2^{n\theta-1} \begin{cases} 2^{1-\theta}, & \theta > 1, \\ n 2^{n(1-\theta)}, & 0 \leq \theta \leq 1, \end{cases}$$

Вспоминая, что число ребер графа равно $N = 2^{n-1}$, замечаем, что алгоритм «разделяй и властвуй» имеет сложность

$$O(N) + \begin{cases} O(N^\theta), & \theta > 1, \\ O(N \log N), & 0 \leq \theta \leq 1. \end{cases}$$

Как мы видим, сложность полученного алгоритма зависит от структуры графа. Рассмотрим предельные случаи. Если граф полный, то $\delta = 1$ и $\theta = \max(\beta, \gamma + 1)$, т.е. сложность алгоритма равна сложности более медленного из применяемых алгоритмов обращения матрицы и матричного произведения. и мы не получаем никакого ускорения за счет разбиения на подграфы. Если же граф является двоичным деревом, то выбирая в качестве подграфов ветви, выходящие из одной вершины, мы получаем на каждом шаге постоянное число внешних концов ребер, т.е. $\delta = 0$. Тогда сложность алгоритма равна $O(N \log N)$, и мы получаем значительное ускорение.

Обратимся еще раз к рассмотренному нами примеру молекулы нафталина. Можно заметить, что модельный граф содержит два идентичных подграфа из ребер $5+3+1+2+4$ и из ребер $7+9+11+10+8$. Ясно, что выполняя алгоритм «разделяй и властвуй», достаточно выполнить вычисления только для одного подграфа, так как для второго мы получим тот же результат. Данное наблюдение предоставляет дальнейшие возможности для ускорения вычислений для графов, имеющих несколько одинаковых подграфов. Предельным случаем таких графов являются самоподобные графы, которые могут быть разделены на идентичные части. Оценим скорость работы алгоритма «разделяй и властвуй» для самоподобного графа. Формула (13) принимает вид

$$c_\epsilon 2^{(n-k)\epsilon} + \sum_{j=1}^k c_\theta 2^{(n-j)\theta} = c_\epsilon 2^{(n-k)\epsilon} + c_\theta 2^{n\theta} \sum_{j=1}^k 2^{-j\theta}.$$

так как на каждом шаге разбиение мы имеем 2^k копий одного единственного графа, для которого вычисления производятся один раз. Выполняя максимально возможное число разбиений $k = n$, получаем алгоритм сложности

$$c_\epsilon + c_\theta 2^{n\theta} \sum_{j=1}^n 2^{-j\theta} \leq c_\epsilon + c_\theta 2^{n\theta} \begin{cases} \frac{2^{-\theta}}{1 - 2^{-\theta}}, & \theta > 0, \\ n, & \theta = 0. \end{cases}$$

Возвращаясь к числу ребер $N = 2^n$, получаем сложность алгоритма равную

$$\begin{cases} O(N^\theta), & \theta > 0, \\ O(\log N), & \theta = 0. \end{cases} \quad (14)$$

Заметим, что в описываемом алгоритме «разделяй и властвуй» вычисления для каждого подграфа производятся независимо, что позволяет проводить их параллельно. Если бы число проводимых параллельно вычислений могло быть неограниченно, то время работы алгоритма для произвольного графа было бы равно (14).

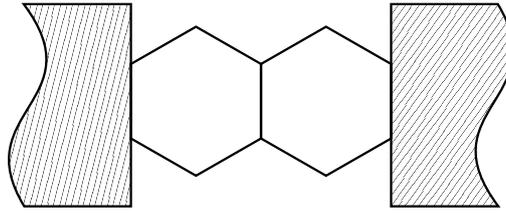


Рис. 6. Молекула нафталина с присоединенными резервуарами

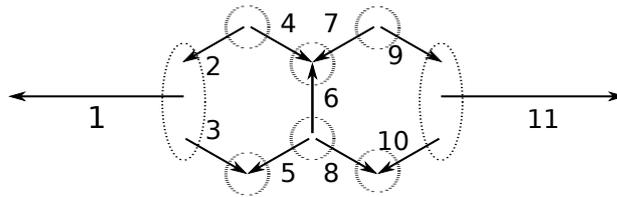


Рис. 7. Квантовый граф, моделирующий рассеяние на молекуле нафталина. Лучи 1 и 11 моделируют резервуары. Пунктирной линией обведены концы ребер, которые связываются общими граничными условиями.

6. Задача рассеяния

Пусть теперь граф содержит бесконечную компоненту. На этой компоненте существует решение в виде падающих волн. Задача рассеяния состоит в установлении связи между коэффициентами при состояниях рассеяния.

В качестве примера рассмотрим рассеяние на молекуле нафталина (рис. 6). В модели квантовых графов резервуары моделируются с помощью одномерных волноводов (рис. 7). На лучах 1, 11 заданы обычные оператора Шредингера с асимптотически свободным потенциалом

$$H_k f_k(x) = -f_k''(x) + v_k(x) f_k(x), \quad k = 1, 11.$$

Способ присоединения резервуаров задается граничными условиями, в рассматриваемом примере это условия в точках $1 + 2 + 3$ и $9 + 10 + 11$. Если нет каких-либо особенных физических причин, условия соединения с резервуаром выбираются условиями Кирхгофа.

Мы работаем в рамках стационарной теории рассеяния, поэтому ищем решения уравнения Шредингера на функциях, локально лежащих в классе Соболева $W_{loc}^{2,2}$ на графе. Все, что было сказано выше про точки склейки и конечные ребра, остается верным. Это означает, что можно заменить подграф из ребер 2–10 на «черный ящик», имеющий тоже отображение Дирихле–Неймана, что и подграф. Заметим что ребра 1, 11 в подграф не входят, однако граничные условия в точках $1 + 2 + 3$ и $9 + 10 + 11$ входят.

Обозначим через D_b и N_b матрицы, задающие отображение Дирихле–Неймана. Тогда систему на определение состояний рассеяния можно записать в виде:

$$\begin{cases} -f_k''(x) + V_k(x) f_k(x) = E f_k(x), & k = 1, 11, \\ D_b(E) \begin{pmatrix} f_1(0) \\ f_{11}(0) \end{pmatrix} = N_b(E) \begin{pmatrix} -f_1'(0) \\ -f_{11}'(0) \end{pmatrix}. \end{cases}$$

Решения на лучах 1, 11 являются асимптотически свободными, т.е.

$$f_k(x) \approx c_k^+ e^{\sqrt{-E}x} + c_k^- e^{-\sqrt{-E}x} \text{ при } x \rightarrow \infty.$$

С другой стороны, решение можно разложить в линейную комбинацию фундаментальных:

$$f_k(x) = f_k(0)\theta_k(x) + f'_k(0)\phi_k(x),$$

$$\theta_k(0) = \phi'_k(0) = 1, \quad \theta'_k(0) = \phi_k(0) = 0.$$

Между условиями Коши и коэффициентами при свободных волнах существует линейное соответствие

$$T_k(E) \begin{pmatrix} c_k^+ \\ c_k^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_k(0) \\ -f'_k(0) \end{pmatrix}.$$

Найдем матрицу перехода T_k для случая $V_k = 0$. В этом случае

$$f_k = c_k^+ e^{\sqrt{-E}x} + c_k^- e^{-\sqrt{-E}x},$$

следовательно

$$f_k(0) = c_k^+ + c_k^-, \quad -f'_k(0) = \sqrt{-E}(c_k^- - c_k^+).$$

Т.о. систему на состояния рассеяния можно переписать в виде

$$\begin{cases} T_k \begin{pmatrix} c_k^+ \\ c_k^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_k(0) \\ -f'_k(0) \end{pmatrix}, & T_k = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -\sqrt{-E} & \sqrt{-E} \end{pmatrix}, & k = 1, 11, \\ D_b(E) \begin{pmatrix} f_1(0) \\ f_{11}(0) \end{pmatrix} = N_b(E) \begin{pmatrix} -f'_1(0) \\ -f'_{11}(0) \end{pmatrix}. \end{cases}$$

Покажем, как найти матрицу рассеяния S , т.е. отображение, переводящее коэффициенты при падающих волнах в коэффициенты при отраженных:

$$S(E) \begin{pmatrix} c_1^+ \\ c_{11}^+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1^- \\ c_{11}^- \end{pmatrix}.$$

Чтобы найти матрицу рассеяния, нужно исключить из системы величины $f_1(0)$, $f_{11}(0)$, $f'_1(0)$, $f'_{11}(0)$. Прделаем это для $V_{1,11} = 0$. Получим

$$S(E) = (D_b - \sqrt{-E}N_b)^{-1} (D_b + \sqrt{-E}N_b).$$

Если N_b обратима, то

$$S(E) = 1 + 2\sqrt{-E} (D_b - \sqrt{-E}N_b)^{-1} N_b = 1 + 2\sqrt{-E} (N_b^{-1}D_b - \sqrt{-E})^{-1}, \quad (15)$$

где $N_b^{-1}D_b$ — функции Вейля. Эта формула естественным образом продолжается на случай многообразий.

Если решения на лучах были лишь асимптотически свободными, то матрицы T_k имеют более сложный вид. Если эти матрицы известны, то матрица рассеяния находится по формуле

$$S(E) = (T^{12}D_b - T^{22}N_b)^{-1} (T^{11}D_b + T^{21}N_b), \quad T^{jl} = \text{diag}_k(T_k^{jl}), \quad T_k = \begin{pmatrix} T_k^{11} & T_k^{12} \\ T_k^{21} & T_k^{22} \end{pmatrix}$$

7. Электромагнитное поле

Чтобы включить в рассмотрение электромагнитное поле, необходимо задать вложение графа в пространство. Рассмотрим отдельное ребро, заданное параметрически $r(t) = (r_1(t), r_2(t), r_3(t))$, $r : [0, l_e] \rightarrow \mathbb{R}^3$ в натуральной параметризации $|\dot{r}| \equiv 1$. Электромагнитное поле зададим векторным $\vec{A} : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}^3$ и скалярным $V : \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$ потенциалами. Оператор Шредингера в \mathbb{R}^3 принимает вид

$$Hf(r) = -\left(\nabla - i\vec{A}\right)^2 f + Vf$$

в безразмерных единицах, таких, что $e = \hbar = 1$, $m = 1/2$. Так как в изучаемом случае движение ограничено кривой, то оператор магнитного импульса ограничивается на касательное подпространство к кривой

$$\dot{r} \cdot \left(\nabla - i\vec{A}\right) f = \dot{r} \cdot (\nabla f) - i \left(\dot{r} \cdot \vec{A}\right) f = \frac{\partial}{\partial t} f(r(t)) - ia(t)f(r(t)),$$

где $a(t) = \dot{r}(t) \cdot \vec{A}(r(t))$. Т.е. на кривой оператор Шредингера принимает вид

$$Hf(t) = -\left(\frac{\partial}{\partial t} - ia\right) f(t) + V(t)f(t),$$

где

$$V(t) = V(r(t)). \tag{16}$$

Заметим, что магнитное поле можно устранить заменой

$$f(t) = g(t) \exp \left[i \int_0^t a(\tau) d\tau \right].$$

Тогда спектральная задача $Hf = Ef$ равносильна уравнению

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial t^2} + V \right) g = Eg.$$

Т.о. g удовлетворяет уравнению Шредингера без магнитного поля и с тем же скалярным полем. Найдем, как изменятся граничные условия при этой замене. Ранее мы записывали граничные условия в терминах f и f' , однако физический смысл имеет магнитная производная $\partial = \frac{\partial}{\partial t} - ia$, которая без магнитного поля совпадает с обычной производной. Заменяя производную магнитной производной в условиях Кирхгофа, получаем так называемые магнитные условия Кирхгофа:

$$\begin{cases} f_e(v) = f_{e'}(v) & \forall e, e' \text{— инцидентных } v; \\ \sum_{e \sim v} \partial f(e(v)) = 0. \end{cases}$$

Так как

$$\partial f_e(t) = \partial \left(e^{i \int_0^t a(\tau) d\tau} g(t) \right) - aig(t) e^{i \int_0^t a(\tau) d\tau} = g'(t) e^{i \int_0^t a(\tau) d\tau},$$

то справедливо

$$\begin{cases} \partial f_e(0) = g'_e(0); \\ \partial f_e(l) = g'_e(l) e^{i\Phi}; \\ f_e(0) g_e(0); \\ f_e(l) = g_e(l) e^{i\Phi}. \end{cases}$$

Т.о. магнитные условия Кирхгофа принимают для g следующий вид

$$\begin{cases} e^{i\Phi_e(v)} g_e(v) = g_{e'}(v) e^{i\Phi_{e'}(v)}; \\ \sum_e g'_e(v) e^{i\Phi_e(v)} = 0, \end{cases}$$

где

$$\Phi_e(v) = \begin{cases} 0, & \text{если } v \text{ — начало ребра } e; \\ \int_0^t a_e(\tau) d\tau, & \text{если } v \text{ — конец ребра } e. \end{cases}$$

Подытоживая, для добавления в систему магнитного поля нужно вычислить набег фазы $\int_0^l a(\tau) d\tau = \Phi_e(l)$ для каждого ребра e . Затем граничные условия

$$A_v \begin{pmatrix} f_{e_1}(v) \\ f_{e_2}(v) \end{pmatrix} = B_v \begin{pmatrix} f'_{e_1}(v) \\ f'_{e_2}(v) \end{pmatrix}$$

заменить на

$$A_v \begin{pmatrix} e^{i\Phi_{e_1}(v)} g_{e_1}(v) \\ e^{i\Phi_{e_2}(v)} g_{e_2}(v) \end{pmatrix} = B_v \begin{pmatrix} e^{i\Phi_{e_1}(v)} g'_{e_1}(v) \\ e^{i\Phi_{e_2}(v)} g'_{e_2}(v) \end{pmatrix}.$$

Заметим, что условия содержащие отображение Дирихле–Неймана g_e не содержат набег фазы, т.е. уравнения $-g''_e + Vg_e = E g_e$ заменяется на системы

$$D_e \begin{pmatrix} g_e(0) \\ g_e(l) \end{pmatrix} = N_e \begin{pmatrix} -g'_e(0) \\ g'_e(l) \end{pmatrix}.$$

Окончательно, уравнение Шредингера на ребре с магнитным полем можно заменить на систему

$$\begin{cases} A_v e^{i\Phi_e(v)} g(v) = B_v e^{i\Phi_e(v)} g'(v); \\ D_e g_e = N_e g'_e \end{cases}$$

или на эквивалентную систему в других переменных

$$\begin{cases} A_v f(v) = B_v \partial f(v); \\ D_e e^{-i\Phi_e(v)} f_e = N_e e^{-i\Phi_e(v)} \partial f_e, \end{cases}$$

где A_v и B_v имеют тот же вид, что и для граничных условий без магнитного поля.

8. Вольт-амперная характеристика

Рассмотрим систему, состоящую из двух резервуаров, между которыми есть разность потенциалов U , и заключенного между ними образца. В рассматриваемом приближении образец заменяется на некий модельный квантовый граф, а резервуары заменяются на лучи, которые присоединены граничными условиями к точкам образца, касающимся резервуаров (см. раздел 6).

Приложенный потенциал U вызывает возникновение внешнего электрического поля, в результате чего потенциал на ребрах раскладывается в сумму двух потенциалов: $V_{e,in}$ – определяемого химической связью вдоль ребра e , и $V_{e,out}$ – определяемого приложенным напряжением и формой резервуаров. Потенциал $V_{e,out}$ выбирается постоянным на ребрах, моделирующих резервуары, причем разность потенциалов на этих ребрах равна U . Для ребер, моделирующих образец, $V_{e,out}$ вводится по формуле (16), где в качестве потенциала в пространстве, берется потенциал, порожденный разностью потенциалов на резервуарах.

В простейшем случае резервуаров с плоскими параллельными границами, потенциал между резервуарами изменяется в пространстве линейно, что ведет к линейному изменению потенциалов на ребрах.

Как отмечалось ранее, обычно потенциал $V_{e,in}$ выбирается постоянным на каждом ребре. Для ребер, моделирующих химические связи, потенциал можно положить равным $V_{e,in} = 0$. Однако для ребер, моделирующих резервуары, необходимо учесть, что энергия электрона отсчитывается от уровня Ферми, т.е. для резервуаров необходимо положить

$$V_{e,in} = -E_e,$$

где E_e – энергия Ферми для материала, из которого сделан резервуар e .

В качестве примера рассмотрим систему из раздела 6. Выберем за начало отсчета уровень энергии электронов с энергией Ферми на ребре 1, тогда потенциалы принимают вид

$$V_{1,in} = -E_1, \quad V_{1,out} = 0, \quad V_{11,in} = -E_{11}, \quad V_{11,out} = U.$$

Согласно формуле (15) матрица рассеяния принимает вид

$$S(E) = (D_b - \text{diag}(\sqrt{E_1 - E}, \sqrt{U + E_{11} - E})N_b)^{-1}(D_b + \text{diag}(\sqrt{E_1 - E}, \sqrt{U + E_{11} - E})N_b).$$

Ясно, что состояния рассеяния существуют только при $E > \max(E_1, E_{11} + U)$, и только для этих энергий существует матрица рассеяния. Записав матрицу рассеяния в виде

$$S(E) = \begin{pmatrix} \rho_1 & \tau_{11 \rightarrow 1} \\ \tau_{1 \rightarrow 11} & \rho_{11} \end{pmatrix},$$

можно придать следующий смысл коэффициентам: $|\rho_e|^2$ – вероятность отражения падающей с ребра e волны, $|\tau_{e \rightarrow e'}|^2$ – вероятность прохождения электрона из ребра e в ребро e' .

Найдем ток, который течет через систему из-за приложенной разницы потенциалов. Ток вероятности для плоской волны $\phi(x) = c \cdot e^{\pm ikx}$ в отсутствие магнитного поля равен

$$j(x) = \text{Re} \overline{\phi(x)} \left(-i \frac{\partial}{\partial x} \right) \phi(x) = |c|^2 \text{Re} e^{\mp ikx} (-i)(\pm ik) e^{\pm ikx} = \mp k |c|^2.$$

Записав состояние рассеяния на луче e в виде

$$\phi_e(x) = c_e^+ e^{i\sqrt{E - V_{e,ext}}x} + c_e^- e^{-i\sqrt{E - V_{e,ext}}x},$$

мы видим, что по лучу течет ток силой $j_e^+ = |c_e^+|^2 \sqrt{E - V_{e,ext}}$ в направлении к началу луча, и силой $j_e^- = |c_e^-|^2 \sqrt{E - V_{e,ext}}$ в направлении от начала луча. Воспользовавшись найденной ранее матрицей рассеяния, получаем следующую связь между токами на разных лучах:

$$j_e^+ |\tau_{e \rightarrow e'}|^2 = j_{e'}^-.$$

9. Периодические системы

В качестве примера рассмотрим молекулу полиацена, который моделируется бесконечным квантовым графом, изображенным на рис. 8.

Найдем зонную структуру спектра. Для этого будем решать уравнение Шредингера на функциях, локально принадлежащих пространствам Соболева $W^{2,2}$. Решение ищем в виде блоховской волны, так как любое решение может быть разложено в интеграл по блоховским волнам.

Блоховская волна имеет вид

$$f_e(x) = f_{e'}(x) e^{ipn}$$

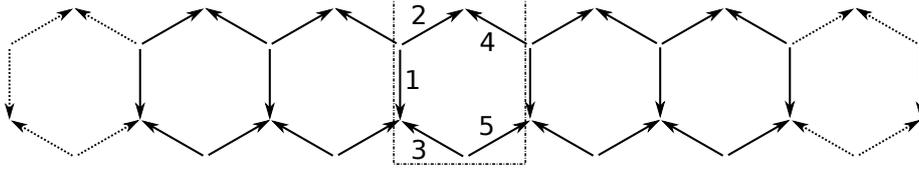


Рис. 8. Граф, моделирующий молекулу полиацена

для любых ребер e и e' , таких что e' получается сдвигом e на n фундаментальных ячеек. Параметр p блоховской волны называется квазиимпульсом.

Так как функции на ребрах вне фундаментальной ячейки выражаются через фундаментальную ячейку, мы можем выбросить ребра вне фундаментальной ячейки. Тогда граф принимает вид, изображенный на рис. 9.

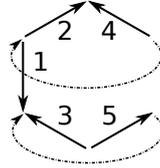


Рис. 9. Фундаментальный подграф для модели молекулы полиацена. Стрелками соединены вершины, переходящие друг в друга при сдвиге вправо на одну ячейку

Операторы на ребрах и соответствующие отображения Дирихле–Неймана имеют тот же вид, что и для неперiodической системы. Граничные условия во внутренних точках фундаментальной ячейки имеют обычный вид (мы опять считаем $l_e = 1 \forall e$)

$$\text{Условия Кирхгофа: } 2_1 + 4_1, 3_0 + 5_0.$$

Однако в граничных вершинах условия изменяются:

$$\begin{cases} f_2(0) = f_1(0) = f_4(0); \\ -f'_2(0) - f'_1(0) - f'_4(0) = 0; \\ f_1(1) = f_3(1) = g_5(1)e^{i\phi}; \\ f'_1(1) + f'_3(1) + f'_5(1)e^{i\phi} = 0. \end{cases}$$

Ясно, что граничные условия изменяются простой заменой функции

$$\begin{aligned} f_e(0) &\rightarrow f_e(0), \\ f_e(1) &\rightarrow f_e(1)e^{ipn} \end{aligned}$$

для ребра из n -ой ячейки.

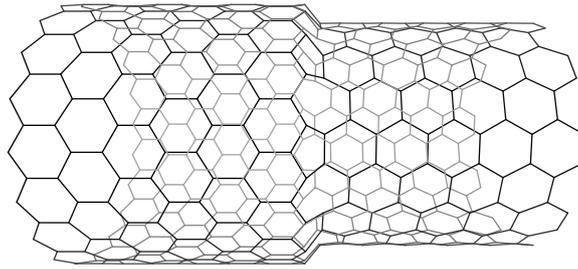
Т.о. для периодической системы граничные условия удобно писать в виде

$$\text{Условия Кирхгофа: } 2_0 + 1_0 + 4_0(1), 1_1 + 3_1 + 5_1(1).$$

Если группа периодичности имеет конечный порядок \mathbb{Z}_n (например см. рис. 10), то анализ в этом случае аналогичен случаю \mathbb{Z} , но для \mathbb{Z}_n квазиимпульс принимает значения

$$p \in \left\{ \frac{2\pi k}{n}; \quad k = 0, \dots, n-1 \right\}.$$

Для \mathbb{Z} имеем $p \in [0, 2\pi]$.

Рис. 10. Пример графа с группой периодичности \mathbb{Z}_n .

Аналогично можно рассматривать группы периодичности с несколькими образующими, вводя несколько квазиимпульсов.

10. Обратные задачи. Генетические алгоритмы решения

Одной из важнейших задач нанотехнологии является создание систем с заданными свойствами. Данная задача является обратной к обсуждаемым выше задачам вычисления спектра системы, свойств рассеяния и т.п. К сожалению, зависимость свойств системы от ее конфигурации слишком сложна, чтобы в настоящее время предложить чисто математическое решение обратных задач. Частичным решением данной проблемы является использование генетических алгоритмов, которые позволяют находить решение оптимизационных задач без детальной информации об оптимизируемом функционале и для сложных для формализации в терминах функционального анализа пространств решений.

Напомним, в чем заключается генетический алгоритм. Алгоритм находит последовательные приближения для задачи оптимизации некоторого функционала, называемой функцией приспособленности. Множество приближенных решений, найденных алгоритмом в некоторый момент времени, называется популяцией, а сами приближенные решения называются особями. Генетический алгоритм допускает множество вариаций, мы опишем наиболее типичные шаги, выполняемые алгоритмом.

- (1) Этап скрещивания. Из существующей популяции выбираются группы из нескольких особей, и для каждой группы создается новая особь таким образом, что новая особь наследует некоторые черты ее предков.
- (2) Этап мутации. Новые особи изменяются некоторым образом так, чтобы значение целевой функции изменялось незначительно.
- (3) Этап отбора. Для новых особей вычисляется функция приспособленности. Из всей популяции, включающей и новые особи, отбирается некоторое подмножество, которое заменит предыдущую популяцию. Отбор осуществляется таким образом, чтобы в новую популяцию входили особи с лучшим значением функции приспособленности, но при этом разнообразие популяции уменьшалось не слишком сильно.
- (4) Если значение функции приспособленности удовлетворяет условиям остановки (достигнуто требуемое приближение), или время отпущенное на работу алгоритма исчерпано, работа алгоритма прекращается. В противном случае возвращаемся к первому шагу.

При решении генетическим алгоритмом обратной задачи, в качестве особей будут выступать конфигурации квантовомеханической системы (например, структуры молекулы), а в качестве функции приспособленности выбирается величина обратная численному выражению отличия свойств системы от целевых. Как мы видим, выполнение генетического алгоритма требует многократного вычисления целевой функции, т.е. многократного

решения прямой задачи. Сложность решения прямой задачи в первопринципных методах делает применение генетического алгоритма с использованием таких методов почти невозможным. Однако в модели квантовых графов решение прямых задач выполняется весьма быстро, что делает модель квантовых графов идеальной для использования вместе с генетическими алгоритмами. Также следует отметить, что генетические алгоритмы допускают эффективное распараллеливание [14], что делает их подходящими для выполнения на суперкомпьютерах. Как было показано в предыдущем разделе, расчеты на квантовых графах также имеют высокую степень распараллеливания, что делает разумным выбор модели квантовых графов для использования и в параллельной архитектуре.

Выделим две основные обратные задачи, которые наиболее востребованы в приложениях. Первая задача заключается в конструировании графа с заданной шириной запрещенной зоны. Ширина запрещенной зоны находится как разность между энергией следующего за последним заполненным уровнем и энергией заполненного уровня. Уровни заполняются последовательно в порядке увеличения энергии. Число заполненных уровней равно половине числа моделируемых электронов в системе. В качестве функции приспособленности можно выбрать любую функцию вида $F(|E_{N+1} - E_N - \Delta|)$, где F монотонно убывает. Тогда в качестве мутаций можно использовать обычное удаление или добавление одной вершины графа, которые приводят к небольшому изменению спектра.

Важно отметить, что обычный для генетических алгоритмов механизм скрещивания, заключающийся в обмене информацией между описывающими особей строками, плохо подходит к рассматриваемой задаче. Это связано с трудностью представления структуры графа с помощью строки таким образом, чтобы подстроки описывали достаточно широкий класс подграфов. Таким образом скрещивание графов с помощью строк приводит к значительному изменению структуры графа, что значительно изменяет спектр. Гораздо практичнее скрещивать графы таким образом, чтобы получающийся граф имел почти такой же спектр, как и предки. К сожалению, известно мало операций над графами, для которых известен спектр результата. Мы предлагаем использовать в качестве операции скрещивания дизъюнктивное объединение графов. Известно, что спектр дизъюнктивного объединения графов равен объединению спектров исходных графов. Следовательно, если спектр исходный графов уже был посчитан, ширина запрещенной зоны их объединения может быть вычислена очень быстро. Таким образом, вместо слепого выбора пар для скрещивания, можно выбирать пары, которые будут давать потомство с лучшей приспособленностью, что увеличит скорость сходимости алгоритма. Однако с точки зрения химии дизъюнктивное объединение представляет собой смесь нескольких веществ, поэтому на практике при скрещивании следует выбирать объединение с малым пересечением.

Описанный способ скрещивания приводит к быстрому увеличению размера системы, и следовательно, к быстрому замедлению вычислений. Поэтому необходимо модифицировать генетический алгоритм, добавив еще один этап, на котором некоторые графы из популяции разрезаются на составные части, которые добавляются в популяцию.

Следует отметить, что обратная спектральная задача для квантового графа не имеет единственного решения, так как существуют изоспектральные графы [20]. Наличие множества графов, удовлетворяющих заданным требованиям, позволяет надеяться на более быстрое нахождение хотя бы какого-то графа, дающего решение обратной спектральной задачи генетическим алгоритмом. Однако, наличие изоспектральных графов ставит новую теоретическую проблему выбора среди семейства всех решений обратной задачи той системы, которую легче синтезировать на практике.

Второй важной обратной задачей является создание графа с заданной вольт-амперной характеристикой. В качестве функции приспособленности можно выбрать функцию

$$w = F \left(\max_{U \in [U_{min}, U_{max}]} |j_{mod}(U) - j_{target}(U)| \right),$$

где максимум берется по всем значениям напряжения, при которых будет эксплуатироваться система, j_{mod} – вольт-амперная характеристика модельной системы, j_{target} – желаемая вольт-амперная характеристика, а F – произвольная монотонно убывающая функция. В качестве преобразований мутации и скрещивания можно выбрать те же операции, что и для задачи оптимизации ширины запрещенной зоны.

Работа по разделам 1, 5, 8, 10 выполнена в рамках государственного контракта №07.514.11.4146 в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» научно-исследовательские работы по лоту шифр «2012-1.4-07-514-0017» «Суперкомпьютерное моделирование процессов создания материалов с заданными оптоэлектронными свойствами для инновационных технологий» по теме: «Высокопроизводительный программный комплекс для моделирования электронных и электромеханических свойств нанокремниевых объектов» (шифр заявки «2012-1.4-07-514-0017-023»).

Работа по разделам 2, 3, 4, 6, 7, 9 выполнена в рамках соглашения №14.В37.21.0371 о выполнении научно-исследовательской работы по теме «Спектральный анализ на гибридных многообразиях» (номер заявки в информационной компьютеризированной системе «2012-1.2.2-12-000-1001-047») в рамках реализации федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (приложение № 2.2 к федеральной целевой программе «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, утвержденной постановлением Правительства Российской Федерации от 28 июля 2008 года № 568).

Литература

- [1] Alexander S. Superconductivity of networks. A percolation approach to the effects of disorder // *Phys. Rev. B.* — 1983. — 27. — P. 1541–1557.
- [2] Platt J. R., Ruedenberg K., et. al. *Free-Electron Theory of Conjugated Molecules* — Wiley, 1964.
- [3] Kuchment P. Graph models of wave propagation in thin structures // *Waves in Random Media.* — 2002. — V. 12, No. 4. — P. R1–R24.
- [4] Exner P., Post O. Approximation of quantum graph vertex couplings by scaled Schroedinger operators on thin branched manifolds // *Commun. Math. Phys.*, to appear.
- [5] Ceresole A., Rasetti M. and Zecchina R. Geometry, topology, and physics of non-Abelian lattices // *La Rivista del Nuovo Cimento.* — 1998. — V. 21, No. 5. — P. 1–56.
- [6] Павлов Б. С. Модель потенциала нулевого радиуса с внутренней структурой // *ТМФ* — 1984. — Т. 59, № 3. — С. 345–353.
- [7] Staszewska G., Staszewski P., et. al. Many-body tight-binding model for aluminum nanoparticles // *Phys. Rev. B.* — 2005. — V. 71. — P. 045423.
- [8] Брюнинг Й., Гейлер В. А., Лобанов И. С. Спектральные свойства операторов Шрёдингера на декорированных графах // *Матем. заметки.* — 2005. — Т. 77, № 6. — С. 932–935
- [9] Лобанов И.С., Попов И.Ю. Рассеяние на стыке нанотрубок «зигзаг» и «кресло» // *Наносистемы: физика, химия, математика.* — 2012. — Т. 3, № 2. — С. 4–26.
- [10] Golubok A.O., Popov I.U., Mukhin I.S., Lobanov I.S. Creation and study of 2D and 3D carbon nanographs // *Physica E.* — 2012. — V. 44. — P. 976–980.
- [11] Korotyaev E., Lobanov I. Schrödinger operators on zigzag graphs // *Annales Henri Poincare.* — 2007. — V. 8, No. 6. — P. 1151–1176.
- [12] Gharekhanlou B., Khorasani S. Current-Voltage Characteristics of Graphane p-n Junctions // *IEEE Transactions on Electron Devices.* — 2010. — V. 57, issue 1. — P. 209–214.

- [13] Savini G., Ferrari A. C., Giustino F. Doped graphane: a prototype high-Tc electron-phonon superconductor // *Phys Rev Lett.* — 2010. — V. 105. — P. 037002.
- [14] Cantu-Paz E. A Survey of Parallel Genetic Algorithms // *Calculateurs paralleles.* — 1998. — V. 10. — P. 141–171.
- [15] Graphene — Synthesis, Characterization, Properties and Applications. Ed. by Jian Ru Gong. — InTech, 2011.
- [16] Graphene: Properties, Synthesis and Applications. Ed. by Zhiping Xu — Nova Science Pub Inc, 2012.
- [17] Coulter S. A Maple Application for Testing Self-Adjointness on Quantum Graphs // *SIAM Undergraduate Research Online (SIURO).* — 2012, — V. 5.
- [18] Лобанов И.С. Программа расчета спектральных и транспортных свойств квантовых графов Qgraph // Свидетельство о регистрации № 2011617733. — 2011.
- [19] Post O. *Spectral Analysis on Graph-Like Spaces.* — Springer, 2010.
- [20] Band R., Sawicki A., Smilansky U. Scattering from isospectral quantum graphs // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical.* — 2010. — V. 43, Issue 41. — P. 415201.
- [21] Smilansky U. Discrete graphs — a paradigm model for quantum chaos // *Seminaire Poincare XIV.* — 2010. — P. 89–114.
- [22] Mufthas M.R.M., Rupasinghe C.S. 3D Modelling of Carbon Allotropes Used in Nanotechnology // *Fourth Asia International Conference on Mathematical/Analytical Modelling and Computer Simulation (AMS).* — 2010. — P. 476–481.
- [23] *Analysis on Graphs and its Applications,* Ed by. Exner P. et al. — Proc. Symp. Pure Math., AMS, 2008.
- [24] Ruffi-Tabar H. *Computational Physics of Carbon Nanotubes.* — Cambridge University Press, Cambridge, New York, 2007. — 507 p.
- [25] Korotyaev E., Lobanov I. Zigzag periodic nanotube in magnetic field // Preprint arXiv:math/0604007.
- [26] Fan Chung and Linyuan Lu. *Complex graphs and networks* // *CBMS Regional Conference Series in Mathematics.* — 2006. — No. 107.
- [27] *Quantum Graphs and Their Applications,* Ed. By Berkolaiko G. et al. // *Contemp. Math.* — 2006. — V. 415.
- [28] Albeverio S., Gesztesy F., Hoegh-Krohn R., and Holden H. *Solvable Models in Quantum Mechanics: Second Edition* // *AMS Chelsea Publishing.* — 2005. — V. 350.
- [29] Покорный Ю.В., Пенкин О.М., и др. *Дифференциальные уравнения на геометрических графах* — М.:ФИЗМАТЛИТ, 2004.
- [30] Bruning J., Geyler V. A. Scattering on compact manifolds with infinitely thin horns // *J. Math. Phys.* — 2003. — V. 44. — P. 371–405.
- [31] Liu Y. J., Chen X. L. Continuum Models of Carbon Nanotube-Based Composites Using the Boundary Element Method // *Electronic Journal of Boundary Elements.* — 2003. — V. 1, No. 2. — P. 316–335.
- [32] Dequesnes M., Rotkin S. V., Aluru N. R. Calculation of pull-in voltages for carbon-nanotube-based nanoelectromechanical switches // *Nanotechnology.* — 2002. — V. 13. — P. 120–131.
- [33] Van Lier G., Van Alsenoy C., Van Doren V., Geerlings P. Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene // *Chemical Physics Letters.* — 2000. — V. 326, Issues 1–2. — P. 181–185.
- [34] Marx D., Hutter J. Ab-initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation // *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry, Proceedings.* — 2000. — V. 3. — P. 329–477.
- [35] Ceresole A., Rasetti M., Zecchina R. Geometry, topology, and physics of non-Abelian lattices // *La Rivista del Nuovo Cimento.* — 1998. — V. 21, No. 5. — P. 1–56.
- [36] Fan Chung. *Spectral Graph Theory* // *CBMS Regional Conference Series in Mathematics.* — 1997. — No. 92.
- [37] Avron J. E., Raveh A., Zur B. Adiabatic quantum transport in multiply connected systems // *Rev. Modern Phys.* — 1988. — V. 60, No. 4. — P. 873–915.
- [38] Ruedenberg K., Scherr C.W. Free-electron network model for conjugated systems. I. Theory. // *J. Chem. Phys.* — 1953. — V. 21. — P. 1565–1581.
- [39] Kuhn H. Elektronengasmodell zur quantitativen Deutung der Lichtabsorption von organischen Farbstoffen // *Helv. Chim. Acta.* — 1948. — V. 31. — P. 1441.
- [40] Pauling L. The Diamagnetic Anisotropy of Aromatic Molecules // *J. Chem. Phys.* — 1936. — V. 4. — P. 673.

DIRECT AND INVERSE PROBLEMS IN THE MODEL OF QUANTUM GRAPHS

I.S. Lobanov, E.S. Trifanova

Here we present a detailed statement about solving of spectral and transport problems for quantum graphs. The practical prescriptions for finding the energy of pi-electrons and current-voltage characteristics for aromatic at the disposal of models of quantum graphs are suggested. We propose an algorithm increasing the precision of numerical solution and discuss the facilities for parallel computations. Here we also suggest the method of inverse problem solution which plays an important role in engineering.

Keywords: quantum graphs, electronic properties, models of aromatic, algorithms of supercomputer modeling.

I.S. Lobanov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, lobanov.igor@gmail.com.

E.S. Trifanova – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, etrifanova@gmail.com.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОПОГРАММ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ТЕРАГЕРЦОВОГО РЕФЛЕКТОМЕТРА

М. С. Куля, Я. В. Грачев, В. Г. Беспалов

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

maxk2350@yandex.ru, gachev_y@mail.ru, victorbespaloff@gmail.com

Рассмотрены возможности экспериментальной установки регистрации временной формы импульсного ТГц излучения, отраженного от объектов (ТГц рефлектометр) для импульсной терагерцовой рефлектометрической томографии визуализации внутренней структуры объектов, прозрачных в ТГц диапазоне частот. Получены двух- и трехмерные топограммы тестового объекта, определены пределы разрешения данного метода. Выявлено, что пространственно-временная регистрация формы отраженных импульсов позволяет достаточно эффективно формировать топограммы поверхностей с глубиной рельефа в диапазоне от 1 до 1000 мкм.

Ключевые слова: импульсное терагерцовое излучение, томография, рефлектометрия, дефектоскопия.

1. Введение

Терагерцовым (ТГц) называют излучение, лежащее в интервале частот 0,1–10 ТГц, которое по длинам волн находится между инфракрасным и миллиметровым/ субмиллиметровым диапазонами от 0,03 мм до 3 мм. Исследования физики и техники ТГц излучения начались достаточно давно [1, 2], однако только с развитием фемтосекундной оптики и фотоники в данной области наметился значительный прогресс. На настоящее время достаточно хорошо разработаны методы получения и детектирования ТГц излучения как с использованием световых импульсов фемтосекундной длительности, так и с использованием бигармонического непрерывного лазерного излучения [3–6]. Следует отметить, что методы детектирования импульсного ТГц излучения позволяют регистрировать непосредственно временную форму электрического поля ТГц импульса, а путем Фурье-преобразования – комплексный спектр излучения, спектры пропускания или отражения веществ, а также диэлектрические проницаемости в данном диапазоне частот [7].

Формирование изображения, визуализация внутренней структуры объектов, неразрушающий контроль изделий, томография и голография в ТГц диапазоне частот представляют значительный интерес, как для научных, так и для практических применений [8–15]. Для получения пространственной информации в основном используется пиксельное сканирование, при котором происходит поточечная регистрация импульсных временных форм ТГц излучения в плоскости изображения объекта, в геометрии пропускания [8, 9, 14, 15] или отражения [10, 12, 13]. При дальнейшей компьютерной обработке полученных временных форм ТГц излучения возможно получение двумерного изображения [8, 12] или трехмерной картины объекта [10–15], а также комплексных спектров [9,10].

В [14, 15] рассмотрена схема регистрации временной формы импульсного ТГц излучения, отраженного от объектов (ТГц рефлектометр) и проведены предварительные эксперименты. В данной работе более подробно исследованы возможности схемы [14] для формирования изображения и визуализации внутренней структуры объектов.

2. Схема рефлектометра импульсного ТГц излучения

В оптической схеме (рис.1) лазерный пучок от фемтосекундного лазера FL-1 (параметры приведены в Таб.1), при помощи светоделительной пластины 1 разделяется на пробный пучок и пучок накачки. Пробный пучок системой зеркал $M1 - M3$ попадает в схему электрооптического детектирования, состоящую из электрооптического кристалла CdTe 9 вырезанного по направлению [110] фазосдвигающей пластины $\lambda/4$ 10, призмы Волластона 11 и балансного детектора 12. Разностный сигнал с балансного детектора, который пропорционален амплитуде электрического поля ТГц излучения приходящего на электрооптический кристалл в точке фокусировки пробного пучка и ТГц излучения линзой 8, усиливается на частоте работы оптико-механического модулятора 5 с помощью синхронного усилителя, переводится в цифровую форму в аналого-цифровом преобразователе (АЦП) и записывается в память компьютера. Пучок накачки проходит через управляемую линию задержки 2, попадает в генератор ТГц излучения 3, состоящий из кристалла InAs, помещенного в магнитное поле специальной системы на постоянных магнитах из NdBFe [5] (магнитная индукция в рабочем зазоре 2,4 Тесла). За генератором расположены фильтры из фторопласта, поглощающего ИК излучение пучка накачки и не ослабляющие значительно ТГц излучение. Далее ТГц излучение коллимируется первым параболическим зеркалом 4, пройдя светоделительную пластину из высокоомного кремния 7, фокусируется вторым внеосевым параболическим зеркалом 4 на исследуемый объект 6, закрепленный на двухкоординатной управляемой микрометрической подвижке. ТГц излучение, отражаясь от объекта, собирается вторым внеосевым параболическим зеркалом 4 и после отражения от светоделительной пластины 7 фокусируется линзой 8 с фокусом 5 см на электрооптический детектор – кристалл CdTe. Записанные данные в память компьютера значений амплитуд ТГц электрического поля при изменении времени задержки между пробным и пучком накачки формируют массив, отражающий временную форму ТГц импульса.

Ниже в таблице 1 приведены основные характеристики данного лабораторного макета регистрации временной формы импульсного ТГц излучения, отраженного от объектов (рефлектометра импульсного ТГц излучения).

3. Методика и результаты измерений

Измерение временной формы терагерцового импульса, отраженного от объекта, осуществлялся изменением значения времени задержки между пучком накачки и пробным пучком с помощью линии задержки от 2 вплоть до 100 пс. ТГц импульс, отраженный от объекта в виде зеркальной поверхности металла, представлял собой один период синусоидальной структуры с положительным и отрицательным выбросами общей длительностью $\Delta\tau \sim 3$ пс, за которой следовали нерегулярные малоинтенсивные выбросы [14]. Таким образом, временная картина отражения от слоистой диэлектрической среды, в которую может проникать ТГц импульс, позволяла визуализировать внутреннюю структуру объекта по глубине с разрешением не хуже

$$\Delta d = \Delta\tau \cdot c/2n \leq 450 \text{ мкм}, \quad (1)$$

где c – скорость света, n – показатель преломления среды в ТГц диапазоне частот. Отражение ТГц импульса от границы раздела следующего внутреннего слоя объекта с другим показателем преломления вызывает появление во временной картине реплики исходного импульса, сдвинутой по времени. Таким образом, анализируя временную зависимость электрического поля ТГц отраженного сигнала $E(t)$, возможно визуализировать трехмерную внутреннюю структуру объекта.

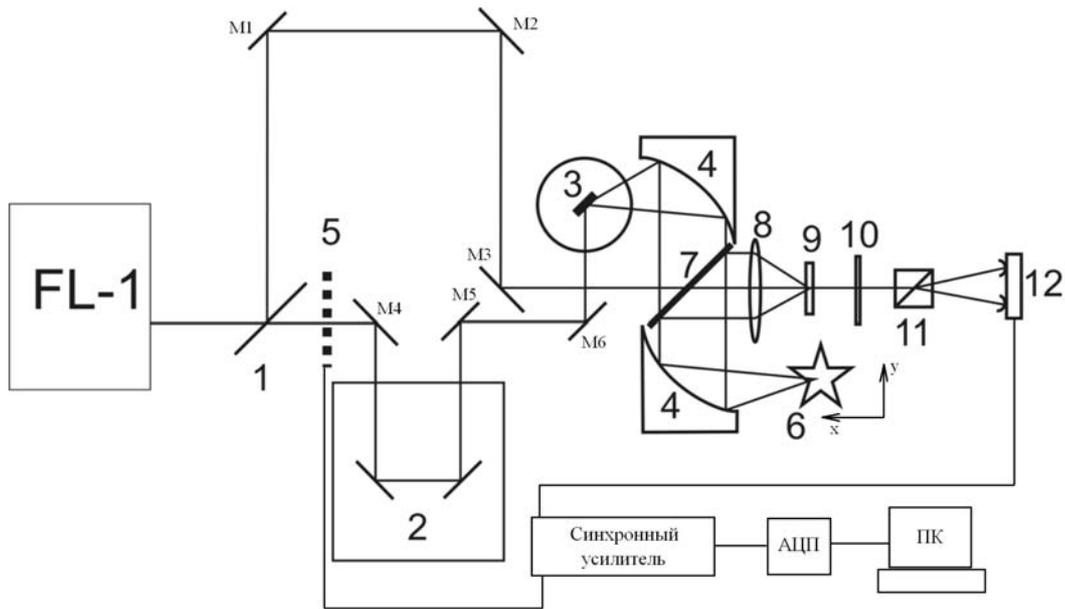


Рис. 1. Оптическая схема измерений отражения ТГц излучения от различных сред. FL-1 – лазер фемтосекундных импульсов на Yb:KYW; M1-M6 – зеркала с $R = 100\%$ при падении светового пучка под 45° ; 1 - светоделитель; 2 – оптическая линия задержки; 3 – генератор ТГц излучения на основе кристалла InAs; 4 - параболические зеркала; 5 – оптико-механический модулятор; 6 – объект исследования; 7 – светоделитель ТГц излучения на основе пластины из высокоомного кремния; 8 – линза из TPX с $f = 5$ см; 9 – электрооптический кристалл CdTe; 10 – ахроматическая четвертьволновая пластинка; 11 – призма Волластона; 12 – балансный детектор, АЦП – аналогово-цифровой преобразователь, ПК – персональный компьютер

Для тест-эксперимента была взята дискета 3.5", представляющая собой пластиковый корпус с толщиной стенок $\Delta l = 620$ мкм, и диск внутри, покрытый ферромагнитным слоем. Отражение от внутренней структуры дискеты представлено ниже на рис.2.

Первый по времени период синусоидальной структуры в отраженном сигнале с положительным и отрицательным выбросами соответствует отражению исходного ТГц импульса от границы воздух-стенка, следующий, обратной полярности (первая полуволна отрицательная), соответствует отражению стенка-воздух. Смена полярности связана с тем, что данные границы раздела различаются по соотношению показателей преломления – на первой границе переход происходит из менее плотной в более плотную оптическую среду, на второй наоборот – что приводит к сдвигу фазы на π между ними. Измеряя время между соответствующими максимумами данных структур и зная толщину стенки можно оценить показатель преломления материала в данном диапазоне частот исходя из (1): $n = \Delta t \cdot c / 2\Delta l \approx 2,18$. Это согласуется с данными по показателям преломления пластиков в этом диапазоне частот [4].

Третья временная структура на рис.2 представляет отражение от пластикового диска с ферромагнитным слоем толщиной 50 мкм. Очевидно, вследствие малой толщины, отражения импульсного ТГц излучения от передней и задней границы диска налагаются друг на друга и дают в результате два практически равных по амплитуде пика – положительный и отрицательный.

ТАБЛИЦА 1. Характеристики импульсного ТГц рефлектометра

Лазер накачки FL-1	
Активная среда	Yb:KYW
Средняя выходная мощность, Вт на длине волны 1040 нм	$\geq 1,4$
Частота повторения импульсов, МГц 2)	75
Энергия в одиночном импульсе, нДж	> 13
Длительность импульса по полувысоте, фс	~ 150
Спектральная ширина линии, нм	~ 5
Качество луча	$TEM_{00}; M^2 \leq 1.5$
Диаметр пучка	5 мм
Стабильность выходного излучения, %	≤ 3
Поляризация	Линейная (горизонтальная)
Характеристики ТГц излучения	
Длительность импульса, пс	3
Средняя мощность ТГц излучения, мкВт	30 ± 3
Спектральный диапазон, ТГц, мкм	$0,6 \div 1,7$ $5000 \div 176$
Длина волны в максимуме спектральной кривой, мкм	370
Диаметр сфокусированного ТГц пучка на объекте, мм	1
Частота повторения импульсов, МГц	75
Характеристики приемной системы	
Чувствительность, пВт	~ 1
Отношение сигнал/шум по амплитуде электрического поля ТГц импульса	~ 100
Частота оптико-механического модулятора	470 Гц

Следует отметить, что положение границы среды по глубине может быть определено со значительно большей точностью, чем по (1). Это связано с тем, что точность положения абсолютного максимума амплитуды соответствующей синусоидальной структуры определяется временным шагом в отраженном ТГц сигнале, и, соответственно разрешением по координате, зависящей от шага перемещения оптической линии задержки. Минимальный шаг перемещения в нашей схеме составлял 5 мкм (~ 17 фс), что и соответствует минимально возможному пространственно-временному разрешению.

Для исследования возможности получения двух- и трехмерных топограмм поверхности объектов с использованием рефлектометра импульсного ТГц излучения была взята металлическая подложка 20×20 мм² с вырезанной на поверхности объемной крестообразной структурой глубиной 2,5 мм, после чего она покрывалась слоем эпоксидного «Рохіро!», поверхность которого была зачищена после застывания. Данный объект был закреплен на двухкоординатной управляемой микрометрической подвижке, фокусировка ТГц пучка производилась в один из углов объекта, далее производилось измерение временной формы отраженного импульса. В дальнейшем объект передвигался по координате x на $\delta = 2$ мм и измерение повторялось в новой точке, после сдвига объекта на полную ширину по x ,

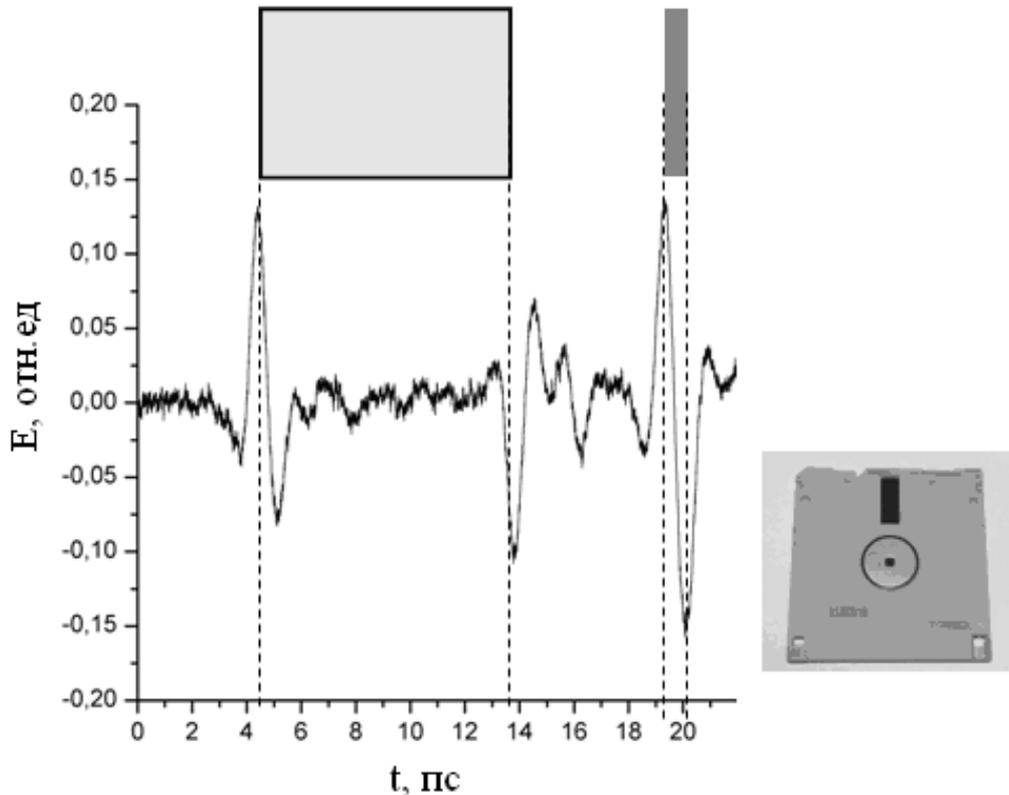


Рис. 2. Структура флоппи диска и отражение ТГц импульсов от границ раздела. Вверху в виде серых прямоугольников обозначены стенки и диск. Для определенности, положение границы среды связывалось с абсолютным максимумом соответствующей синусоидальной структуры

производился сдвиг на $\delta = 2$ мм по x и цикл повторялся. Сдвиг $\delta = 2$ мм выбирался исходя из диапазона длин волн ТГц излучения источника и диаметра сфокусированного пучка на объекте (см. Таб.1).

На рис.3. показаны временные формы отраженных ТГц импульсов в двух различных по топологии точках объекта. На рис.3а и б первый импульс представляет собой отражение от передней поверхности диэлектрика, второй импульс это отражение от задней металлической поверхности; следует отметить, что полярность у них одинаковая, что обусловлено сдвигом фазы на π исходного сигнала как при отражении от раздела воздух-эпоксидный клей, так и при отражении от поверхности металла. По времени, для точки (а) разность между максимумами двумя отраженными импульсами составляет около 10 пс, а для точки (б) около 20 пс, что свидетельствует о существенно различной глубине внутреннего рельефа.

Комбинируя данные измерений по координате x можно получить двумерные картины распределения поля $E(x, y_i, t)$ в различных слоях по координате y_i (рис.4,5) Из графиков наглядно видны плоскости отражения ТГц импульсов от рельефа образца. Передний фронт соответствует отражению от поверхности диэлектрика, задний фронт — отражению от металла.

Далее комбинируя двумерные зависимости $E(x, y_i, t)$ и рассчитав глубину проникновения импульса по положению максимума амплитуды второго импульса (рис. 3 отражение от задней металлической поверхности) можно получить топограмму объекта или контурных

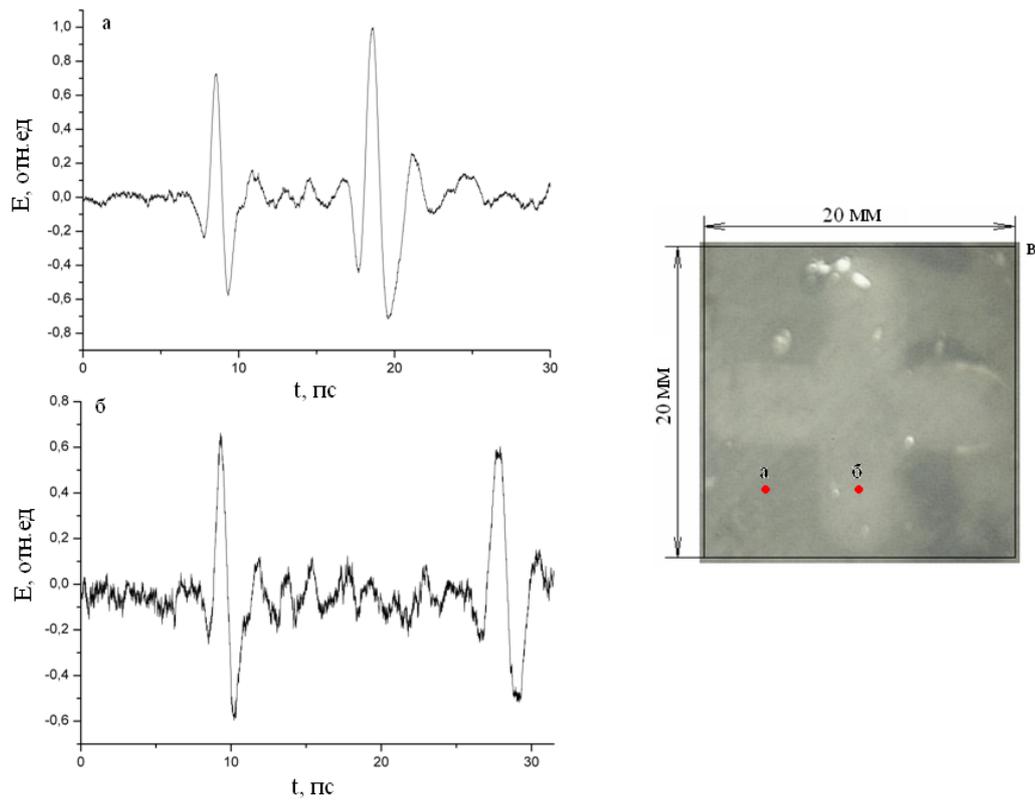


РИС. 3. а - отражение импульсов в точке а где нет углубления, б - отражение импульсов в точке б где есть углубление, в - внешний вид исследуемого образца с отмеченными характерными точками а и б

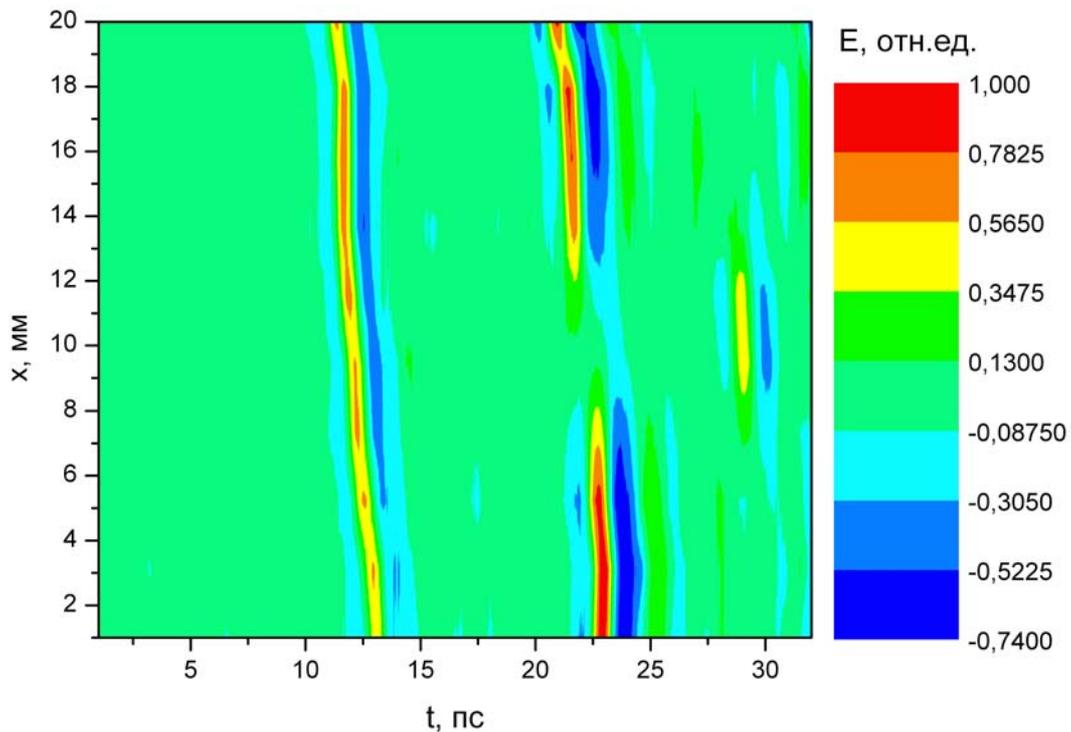


РИС. 4. Изображения слоя образца в срезе $y=2\text{мм}$

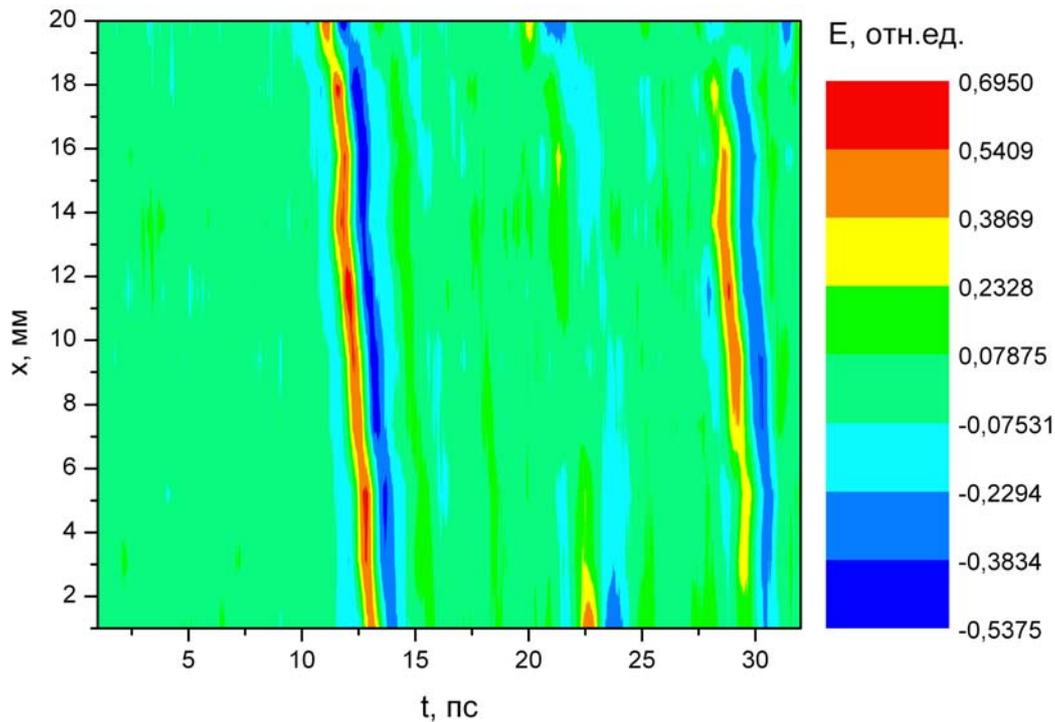


Рис. 5. Изображения слоя образца в срезе $y=6$ мм

карт рельефа поверхности, на котором каждый контур представляет собой геометрическое место точек поверхности, имеющих некоторую постоянную высоту над фиксированной поверхностью (рис.6) Разрешение по глубине, для наглядности представления рельефа, в данном случае было выбрано 35 мкм и было значительно больше теоретического предела в 5 мкм и задавалось с помощью компьютерной обработки. Регистрация рельефа поверхности объекта или его деформаций больших по величине 1. . . 10 мкм, где прямая голографическая интерферометрия слишком чувствительна, обычно реализуется с использованием источников в видимом диапазоне спектра с помощью методов голографических топограмм или спекл-интерферометрии. Таким образом, пространственно-временная регистрация формы импульсного ТГц излучения, отраженного от объектов позволяет достаточно эффективно формировать топограммы поверхностей в диапазонах от 1 до 1000 мкм.

4. Заключение

Проведены исследования возможностей экспериментальной установки регистрации временной формы импульсного ТГц излучения, отраженного от различных объектов. Приведены подробные характеристики установки с описанием схемы и методики проведения измерений. Показано, что анализируя временную зависимость электрического поля ТГц отраженного сигнала $E(t)$, возможно визуализировать трехмерную внутреннюю структуру объекта. Результаты тест-эксперимента по отражению от внутренней структуры дискеты 3.5", представляющую собой пластиковый корпус и диск внутри, показали возможность определения распределения диэлектрических слоев по глубине, а также показателя преломления в ТГц диапазоне частот. Отмечено, что положение границы среды по глубине может быть определено с пространственно-временным разрешением соответствующим минимальному шагу перемещения линии задержки (5 мкм, 17 фс). Получены двух- и трехмерные

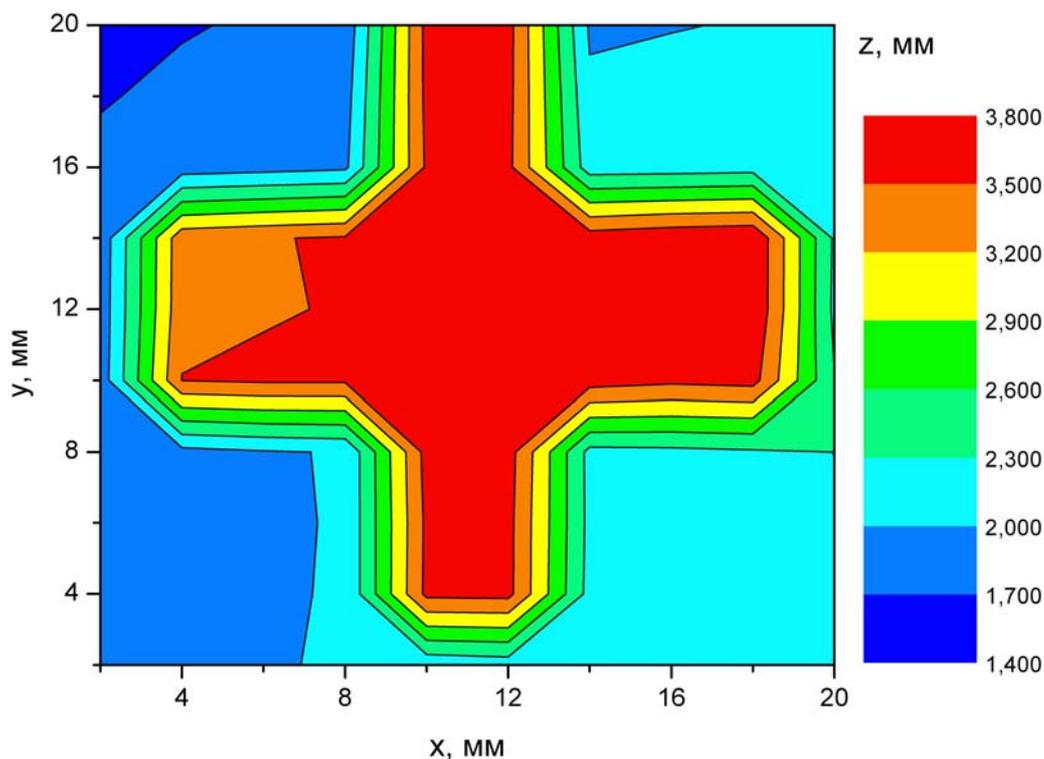


РИС. 6. Восстановленная топограмма исходного объекта

топограммы металлической подложки с вырезанной на её поверхности объемной крестообразной структурой, покрытой слоем эпоксидного клея. Выявлено, что пространственно-временная регистрация формы импульсного ТГц излучения, отраженного от объектов позволяет достаточно эффективно формировать топограммы поверхностей с глубиной рельефа в диапазоне от 1 до 1000 мкм.

Работа выполнена в рамках работы по госконтракту № 16.513.11.3070 от 19 апреля 2011 года.

Литература

- [1] Glagolewa-Arkadiewa A. Short electromagnetic waves of wavelength up to 82 microns. // *Nature*. — 1924. — V. 113, № 2844. — P. 640.
- [2] Геккер И. В., Юрьев В. И. Субмиллиметровые волны. — М: Госэнергиздат, 1961. — 60 с.
- [3] Zhang X.C., Xu J. Introduction to THz wave photonics. — NY.: Springer, 2009. — 246 p.
- [4] Lee Yun-Shik. Principles of terahertz science and technology. Springer Science+Business Media, LLC, XII 2009, 340 p.
- [5] Беспалов В. Г., Городецкий А. А., Денисюк И. Ю. и др. Методы генерации сверхширокополосных терагерцовых импульсов фемтосекундными лазерами. // *Оптический журнал*. — 2008. — Т.75, № 10. — С. 636–642.
- [6] Matsuura S., Tani M. and Sakai K. Generation of coherent terahertz radiation by photomixing in dipole antennas. // *Applied Physics Letter*. — 1997. — V. 70, № 5. — P. 559–561.
- [7] Cheville R. A., Reiten M. T., O'Hara J., Grischkowsky D. R. THz time domain sensing and imaging. // *Proc. SPIE: Terahertz for Military and Security Applications II*. — 2004. — № 5411. — P. 196–206.
- [8] Hu B.B. and Nuss M.C. Imaging with terahertz waves // *Optics Letters*. — 1995. — V. 20, № 16 — P. 1716–1718.
- [9] Mittleman D., Jacobsen R., Nuss M.C. T-Ray Imaging. // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. — 1996. — V. 2, № 3. — P. 679–692.

- [10] Woodward R.M., Cole B.E., Wallace V.P., Pye R.J., Arnone D.D., Linfield E.H., Pepper M. Terahertz pulse imaging in reflection geometry of human skin cancer and skin tissue. // *Phys. Med. Biol.*— 2002. —V. 47, № 21 — P. 3853–3863.
- [11] Wang S. and Zhang X-C. Pulsed terahertz tomography. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2004. — 37, R1-36. — P. 964.
- [12] Bespalov V.G., Gorodetsky A.A. THz Pulse Holography. // *Journal of Holography and Speckle.* — 2009. — V. 5, № 1. — P. 62–66.
- [13] Chen Chia-Chu, Lee Dong-Joon, Pollock Tresa, Whitaker John F. Pulsed-terahertz reflectometry for health monitoring of ceramic thermal barrier coatings. // *Opt. Express.* — 2010. — V. 18, № 4. — P. 3477–3486.
- [14] Куля М.С., Грачев Я.В., Городецкий А.А., Беспалов В.Г. Спектрально-временная эволюция электрического поля терагерцового импульса при дифракции Фраунгофера на щели. // *Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики.* — 2011. — №6(76). — С. 22–27.
- [15] Беспалов В.Г., Городецкий А.А., Грачев Я.В., Козлов С.А., Новоселов Е.В. Импульсный терагерцовый рефлектометр. // *Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики.* — 2011. — № 1(71). — С. 19–24.

TOPOGRAMS PRODUCTION WITH USE OF PULSED TERAHERZ REFLECTOMETER

M.S. Kulya, Ya.V. Grachev, V.G. Bespalov

It has been considered the possibilities of the experimental setup for temporary registration form of pulsed THz radiation reflected from objects (THz reflectometer) for pulsed terahertz imaging reflectometry and tomography, the visualization of internal objects structures which are transparent in the THz frequency range. It has been received two- and three-dimensional topograms test object and defined resolution limit of the method. It has been found that the space-time registration form of the reflected pulses can effectively generate topograms of surfaces with relief depth ranging from 1 to 1000 microns.

Key words: pulsed terahertz radiation, tomography, reflectometry, flaw detection.

Maksim Kulya – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, postgraduate, research engineer, Master of Science, maxk2350@yandex.ru

Yaroslav Grachev – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, postgraduate, research engineer, Master of Science, gachev_y@mail.ru

Victor Bespalov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, Doctor of Science, Professor, victorbespaloff@gmail.com

МОДЕЛИРОВАНИЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ НАНОФОТОНИКИ: МЕТОД FDTD

К. С. Ладутенко^{1,2,*}, П. А. Белов¹

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

*fisik2000@mail.ru

PACS 07.05.Tr, 42.15.Eq, 42.79.-e

В работе рассматриваются возможности метода FDTD (метода конечных разностей во временной области) для параллельных вычислений, перечислены основные сложности, возникающие при его практическом применении, проведено сравнение с другими численными методами моделирования электромагнитных явлений. Сформулированы требования к балансу характеристик узла суперкомпьютера, при которых возможна эффективная реализация параллельной версии метода FDTD. Показана необходимость проведения вычислений экзафлопсного масштаба для решения задач интегральной нанофотоники, предложен подход к решению таких задач.

Ключевые слова: FDTD, метод FDTD, параллельный FDTD, Finite Difference Time Domain, МКРВО, метод конечных разностей во временной области, моделирование.

1. Введение

Существует огромное число методов компьютерного моделирования явлений электромагнетизма, лежащих в основе моделирования отдельных компонент и интегральных схем нанофотоники. Среди них выделяется метод конечных разностей во временной области (FDTD — Finite Difference Time Domain), который совершил революцию в проектировании приборов и устройств, взаимодействующих с электромагнитным излучением. Этот метод использует дискретизацию уравнений Максвелла по конечно-разностной схеме, что позволяет уверенно использовать его как для повседневных инженерных расчётов, так и для разработки (включая фундаментальные исследования) принципиально новых приборов и их частей, таких как, например, фотонный компьютер, элементы трансформационной оптики, плазмоники.

Особенностью метода FDTD является его большая вычислительная трудоёмкость. Существующие программные продукты позволяют моделировать небольшие фрагменты интегральных схем нанофотоники (Рис. 1), потребляя при этом до нескольких сотен гигафлопс вычислительных ресурсов в течение нескольких суток. Для моделирования с достаточной точностью крупных интегральных схем нанофотоники с большим числом близко расположенных (и влияющих на работу друг друга) элементов потребность в вычислительных ресурсах многократно возрастает. На фоне стремительно растущих вычислительных ресурсов, доступных исследователям, особую актуальность приобретает вопрос эффективного использования этих ресурсов пакетами моделирования в суперкомпьютерном окружении.

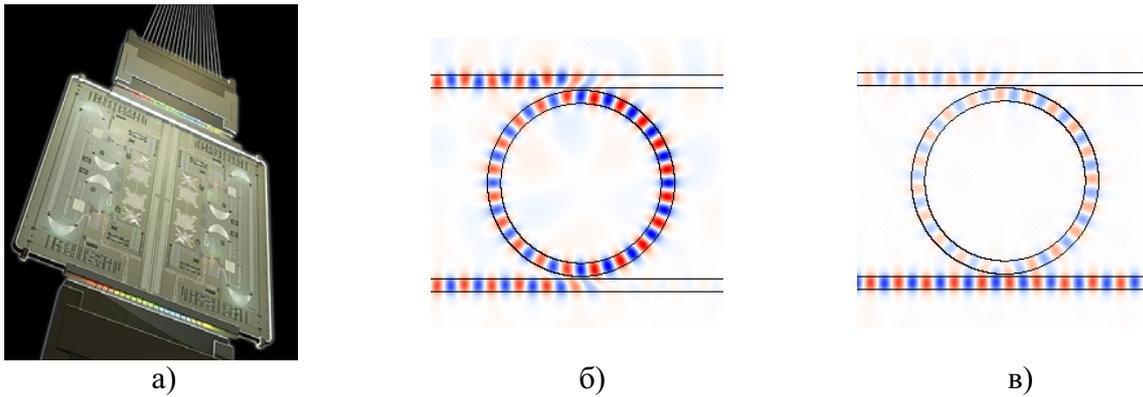


Рис. 1. а) Общий вид интегральной оптической схемы и результаты моделирования фрагмента схемы - оптического демультиплексора б) в режиме коммутации частоты, $\lambda = 834$ нм в) в режиме пропускания, $\lambda = 850$ нм. Материал волноводов *AlGaAs*, их ширина 150 нм, внутренний радиус кольца 853 нм, зазор между кольцевым резонатором и плоскими волноводами 20 нм

Настоящая работа посвящена вопросу масштабирования производительности метода FDTD для эксафлопс-вычислений на примере моделирования интегральных схем нанофотоники.

1.1. Метод FDTD

Метод FDTD является популярным методом численного решения задач электромагнетизма, доказавшим свою универсальность и надёжность, оставаясь, вместе с тем, относительно простым для практической реализации [1].

В основе метода лежит дискретизация уравнений Максвелла по конечно-разностной схеме [2, 3]. Пространству модели сопоставляется сетка из конечного числа регулярно расположенных узлов, в каждом узле задаётся значение одной из компонент электрического или магнитного поля. Каждая частная производная в уравнениях Максвелла заменяется отношением разности между значениями компонент поля в близко расположенных узлах к расстоянию между этими узлами (в пространстве и времени). Отличительной чертой, позволившей FDTD выделиться в отдельный метод, стало особое расположение компонент поля по узлам сетки. Предложенное в оригинальной работе Йи [4], оно естественным образом позволяет получать численные решения уравнений Максвелла для очень большого набора задач.

В рамках такого подхода для самого простого одномерного случая компоненты $H_y^t(x)$ магнитного и $E_z^t(x)$ электрического поля (пространственная координата x и время t для магнитного поля смещены относительно электрического на половину пространственного шага и половину шага по времени) в каждый следующий момент времени можно выразить через предыдущие значения как:

$$H_y^{n+1/2}(i+1/2) = H_y^{n-1/2}(i+1/2) + \frac{\Delta t}{\mu \Delta x} [E_z^n(i+1) - E_z^n(i)] \quad (1)$$

$$E_z^{n+1}(i) = E_z^n(i) + \frac{\Delta t}{\varepsilon \Delta x} [H_y^{n+1/2}(i+1/2) - H_y^{n+1/2}(i-1/2)] \quad (2)$$

Индексы n и i — нумеруют пространственный шаг и шаг по времени для электрического поля, Δt и Δx — величины этих шагов, ε и μ — относительные диэлектрическая и магнитная

проницаемости, $E_z^n(i)$ — величина z компоненты электрического поля в момент времени $t = n\Delta_t$ с пространственной координатой $x = i\Delta_x$, остальные компоненты полей записаны аналогичным образом.

По мере своего развития метод FDTD столкнулся с целым рядом сложностей. Прежде всего хотелось бы отметить вопрос, связанный с границей модели. Метод FDTD производит вычисления полей в каждой точке моделируемого объёма, в связи с чем этот объём принципиально ограничен количеством доступной (супер)компьютеру оперативной памяти. Наличие границ модели может существенно влиять на результаты моделирования, вследствие паразитного отражения от границ падающих на них электромагнитных волн. Несколько основных направлений решения этой проблемы:

- (1) Использование периодических граничных условий.
- (2) Использование отражающих граничных условий: размещение вдоль границы идеальной электрической или магнитной стенки.
- (3) Размещение вдоль границ слоя материала с высоким показателем поглощения — absorbing boundary condition (ABC) [5]. Существенные проблемы возникают при использовании ABC для дисперсных материалов. По мере развития ABC стали отражать существенно меньше (см., например, NABC [6] и SSOM [7]).
- (4) Размещение вдоль границ слоя гипотетического материала, специально устроенного таким образом, чтобы полностью поглощать падающее на него излучение. Такой вариант называют perfectly matching layer (PML) [8]. В одном из вариантов, более простом для понимания, представляет из себя анизотропно поглощающий слой (UPML) [9], в другом (более универсальном) позволяет включать в состав границы произвольный (например, нелинейный и дисперсный) материал (CPML) [10]. В целом возможна реализация PML для большинства возможных ситуаций, при этом относительная ошибка оказывается на несколько порядков величины меньше по сравнению с оригинальным ABC при прочих равных. Были предприняты попытки экспериментальной реализации PML [11].

Дискретизация всего пространства модели регулярной сеткой определяет сильные и слабые стороны метода FDTD. К сильным сторонам относится возможность естественным образом описывать в модели взаимодействие электромагнитного поля со «сложными» материалами: анизотропными, нелинейными, дисперсными и так далее. Есть варианты алгоритма, позволяющие моделировать проводники и активные среды (усиливающие проходящую через них волну). Естественным образом реализована возможность моделирования материалов, чьи параметры непрерывно меняются в зависимости от координаты. Есть, безусловно, и слабые стороны.

Во-первых, это ступенчатая аппроксимация гладких изогнутых поверхностей, возникающая в результате дискретизации модели прямоугольной сеткой. Для борьбы со ступенчатой аппроксимацией используется целый набор модификаций метода FDTD [1], изменяющий либо начальное задание параметров модели (таких как ε и μ), либо уже сами итерационные уравнения.

Во-вторых, это вычислительная трудоёмкость метода, которая становится особо критичной для объектов, включающих в себя особенности на разных пространственных масштабах. Для того чтобы правильно учесть вклад «мелких» особенностей, шаг дискретизации должен быть значительно меньше их характерного масштаба. Так как метод изначально приспособлен только к разбиению с постоянным шагом, то общее число узлов сетки разбиения становится очень большим.

Преодоление указанной сложности возможно двумя способами:

- (1) Совершенствованием используемого алгоритма дискретизации уравнений Максвелла. В настоящее время для областей с «мелкими» особенностями были предложены [1] и успешно используются различные варианты с
- более плотной, чем для остального объёма модели, сеткой,
 - конформными преобразованиями сетки,
 - применением метода конечных элементов,
 - применением специальных уравнений, когда «мелкая» особенность — это тонкий металлический слой.

Подобные приёмы позволяют в несколько раз сократить время вычислений при сохранении сходимости и достоверности метода, хотя, например, применение метода конечных элементов затрудняет полноценное использование всех сильных сторон метода FDTD.

- (2) Реализация в параллельном и хорошо масштабируемом варианте базовых алгоритмов метода FDTD. В этом случае для уменьшения времени вычислений экономически целесообразными могут оказаться инвестиции в увеличение вычислительной мощности аппаратной базы (приобретение более мощного компьютера, наращивание вычислительных мощностей существующего кластера), а не в совершенствование алгоритма. Вызвано это тем, что (согласно закону Мура [12]) вычислительные мощности, доступные за одну и ту же сумму денег, удваиваются каждые полтора года, а расходы на разработку, реализацию и валидацию нового алгоритма не меняются или даже растут (вместе с ростом сложности алгоритма). Учитывая текущее (весьма зрелое) состояние метода FDTD, возможность увеличения эффективности последовательного алгоритма в два раза каждые полтора года представляется крайне маловероятной.

Таким образом, современная и универсальная реализация метода FDTD должна, при относительной простоте алгоритмов, применяемых для расчётов, максимально эффективно использовать ресурсы в параллельном (суперкомпьютерном) окружении.

1.2. Сравнение с другими численными методами

Кроме метода FDTD существует огромное число методов компьютерного моделирования явлений электромагнетизма, сравнительный анализ части которых произведён в [13] [14] [15] [16] [17]:

- метод конечных элементов (МКЭ, finite element method, FEM)
- метод конечных объёмов во временной области (finite volume time-domain, FVTD)
- метод моментов (method of moments, MoM), как правило реализуемый в рамках метода граничных элементов (boundary element method, BEM)
- метод конечных интегралов (finite integration technique, FIT)
- метод конечных разностей в частотной области (finite difference frequency domain, FDFD)
- псевдоспектральный метод во временной области (pseudospectral time domain method, PSTD)
- метод матриц линий передач (transmission line matrix method, TLM)

Здесь не упоминаются модификации и усовершенствования этих методов (иногда существенным образом меняющие исходный алгоритм), как и не упоминается большое число других методов. В целом, каждый из методов можно пытаться классифицировать по следующим параметрам: метод основан на интегральной или дифференциальной форме

уравнений Максвелла, метод оперирует данными во временной или в частотной области, дискретизации подвергается вся модель или только границы её составных объёмов и т.д.

Сразу стоит отметить относительную (по сравнению с более универсальными [18] методом конечных элементов и методом конечных объёмов) простоту и надёжность FDTD для случаев, когда необходимо учесть анизотропию и дисперсию материалов в сложной пространственной геометрии моделируемого объекта, а также для случаев, когда параметры материалов в модели непрерывно меняются с координатой.

Сравнение метода FDTD с другими методами приводится во многих источниках. В [14] перечисляются такие достоинства метода FDTD как малое время разработки работоспособной программы, простота метода для понимания и то, что метод работает с уравнениями Максвелла в явном виде, не привлекая приёмы линейной алгебры, а также его недостатки: ступенчатая аппроксимация и большая вычислительная сложность. При сравнении с методом FVTD отмечается, что последний лучше подходит для неоднородных объектов, время моделирования сопоставимо с временем метода FDTD, а основным недостатком является необходимость дискретизации объёма модели неоднородной сеткой (что в общем случае является нетривиальной задачей). Сильные стороны метода FDFD демонстрируются в случае, когда необходимо получить установившееся решение для одной частоты. Особо ярко это проявляется для материалов, чья зависимость от частоты не может быть формализована простыми моделями для метода FDTD. Достоинства FEM аналогичны достоинствам метода FVTD, а основной недостаток состоит в том, что необходимо решать всю систему уравнений (она может быть очень большой) для всего объекта моделирования сразу. PSTD, относящийся к спектральным методам, характеризуется тем, что использует разложение (чаще всего Фурье) полей общего решения модели. При этом используется значительно менее плотная сетка дискретизации, что даёт существенный выигрыш в задействованной памяти и вычислительных ресурсах компьютера.

В книге [16] для выбранного пространственного размера задачи (3D) приводится вычислительная сложность разных методов в зависимости от частоты f изучаемого электромагнитного поля. Для FDTD число операций растёт как $O(f^4)$, основной недостаток — ступенчатая аппроксимация границ, проходящих под углом к направлениям прямоугольной сетки дискретизации. FVTD хорошо справляется со сложными геометриями объектов модели, имеет ту же сложность, что и FDTD, но обладает слабой «отложенной» нестабильностью. Вычислительная сложность FEM растёт как $O(f^4)$ и для частотной, и для временной области, он более стабилен, чем FVTD. Для регулярной 3D сетки дискретизации TLM может быть представлен в форме, эквивалентной FDTD. FIT обладает вычислительной сложностью FDTD, но позволяет использовать произвольные сетки дискретизации с сохранением стабильности. Вычислительная сложность MoM зависит от выбранного метода решения системы уравнений. Для fast multipole method (FMM) это $O(f^3)$, а для multilevel fast multipole algorithm (MLFMA) это $O(f^2 \lg f)$.

В книге [17] на одной и той же аппаратной платформе производилось моделирование общего набора задач с помощью коммерчески доступных пакетов, основанных на разных (указанных в скобках) методах: HFSS (FEM), CST (FIT), GEMS (FDTD), FEKO (MoM). Сравнение результатов расчётов даёт довольно хорошее совпадение для CST и GEMS, которые оказались способны решить весь набор тестовых задач. GEMS оказался быстрее (иногда в несколько раз) CST и использовал меньшее количество оперативной памяти.

1.3. Параллельный метод FDTD

Весомым преимуществом метода FDTD является его высокий потенциал к распараллеливанию при декомпозиции объёма модели между вычислительными процессами,

обусловленный сильной локальностью вычислений. Последнее напрямую связано с тем, что в методе FDTD дискретизируются записанные в дифференциальном виде уравнения Максвелла, которые далее решаются итерационно по времени. Однако существующее состояние дел в области эффективного распараллеливания алгоритма FDTD оставляет желать лучшего. Так, например, Меер [19] (один из наиболее законченных FDTD пакетов моделирования с открытым исходным кодом) при увеличении используемых для вычислений процессоров с 2 до 16 ускоряется менее чем в 2 раза (сеть — Infiniband), т.е. его использование на кластерах более 16 процессоров бессмысленно. В существующих коммерческих пакетах ситуация обстоит немногим лучше. Acceleware [20] обещает ускорение не более 50 раз (GPU), GEMS [21] предлагает решение максимум для 100 процессоров (в литературе [13] упоминается масштабирование GEMS до 4000 процессоров), OmniSim [22] не позволяет использовать кластер из более 60 компьютеров, XF7 [23] кластер из нескольких компьютеров и т.д., в то время как существующие суперкомпьютерные кластеры [24] объединяют десятки тысяч процессорных узлов, в одном компьютере может быть более миллиона вычислительных ядер.

Более того, зачастую оказывается, что даже в случае возможности запуска метода FDTD на неограниченном числе узлов время, необходимое для выполнения расчёта, растёт с числом используемых узлов (вместо того, чтобы уменьшаться). Для того чтобы понять причины, лежащие в основе такого поведения, и то, как с ним бороться, необходимо рассмотреть поведение обобщённого параллельного алгоритма.

Производительность параллельного алгоритма зависит от большого числа факторов. В качестве основных причин, которые мешают достигнуть идеальной эффективности, можно назвать следующие причины общего плана:

- (1) Наличие последовательных вычислений в алгоритме.
- (2) Конкуренция между узлами за общие ресурсы.
- (3) Накладные расходы на коммуникации между узлами.

1.3.1. Влияние на производительность последовательных вычислений. В любом алгоритме, который планируется выполнять параллельно, можно условно выделить некую долю вычислений α , которая может быть выполнена только последовательным образом. Соответственно время T_α , затрачиваемое на выполнение этих последовательных вычислений, не зависит от числа задействованных в работе алгоритма узлов p . Оставшаяся доля вычислений $1 - \alpha$ может быть распараллелена идеально, т.е. $T_{1-\alpha}(p) = T_{1-\alpha}(1)/p$, где $T_{1-\alpha}(1)$ — время, затрачиваемое одним узлом на выполнение параллельной части алгоритма, а $T_{1-\alpha}(p)$ — время, затрачиваемое на выполнение этой же части алгоритма при использовании p узлов. Общее время выполнения вычислений $T_{\text{total}}(p) = T_\alpha + T_{1-\alpha}(p)$, а ускорение в результате использования p узлов определяется как

$$S(p) = \frac{T_{\text{total}}(1)}{T_{\text{total}}(p)} = \frac{T_{\text{total}}(1)}{T_\alpha + T_{1-\alpha}(p)} = \frac{T_{\text{total}}(1)}{T_\alpha + \frac{T_{1-\alpha}(1)}{p}} \quad (3)$$

Учитывая, что $T_\alpha/T_{\text{total}}(1) = \alpha$, а $T_{1-\alpha}(1)/T_{\text{total}}(1) = 1 - \alpha$, получаем выражение, известное как закон Амдала [25]:

$$S(p) = \frac{1}{\alpha + \frac{1 - \alpha}{p}}$$

Из него следует, что если $\alpha \neq 0$, то вне зависимости от числа используемых процессоров ($p \rightarrow \infty$) общее время выполнения вычислений нельзя уменьшить более чем в $1/\alpha$ раз. В

частности, если алгоритм содержит 1% последовательных вычислений, то для 100 узлов ускорение составит около 50 раз, а для 1000 узлов — около 90 раз.

К счастью для метода FDTD, доля последовательных вычислений в нём очень мала. В наиболее трудоёмких частях вычислений (например, итеративное вычисление значений электрических и магнитных полей, начальное задание используемых в вычислениях констант) последовательные операции отсутствуют. К безусловно последовательным операциям можно отнести декомпозицию общего объёма модели на части, каждая из которых в дальнейшем будет обрабатываться отдельным узлом. Однако такие операции занимают относительно мало времени и в целом, как правило, не являются определяющими при моделировании методом FDTD.

1.3.2. Конкуренция между узлами за общие ресурсы. Ещё одной причиной, которая может существенно снизить производительность параллельного алгоритма, является конкуренция между узлами, производящими вычисления, за общие ресурсы. Так как центральный процессор является наиболее быстрой частью узла суперкомпьютера, то подобную конкуренцию можно наблюдать достаточно часто (особенно если присутствует несколько процессоров в узле, и они являются многоядерным). Среди наиболее распространённых примеров можно перечислить конкуренцию за:

- Доступ к оперативной памяти.
- Ввод-вывод в подсистеме долговременной памяти.
- Использование сетевых интерфейсов.

Коренными причинами конкуренции за общие ресурсы можно считать экономические. В настоящее время почти любую ситуацию с конкуренцией в узле за ресурсы можно разрешить, однако стоимость одного такого узла (при той же номинальной производительности) заметно возрастёт. В то же время, заметный прирост практически достижимой производительности будет наблюдаться только в узком кругу задач. Таким образом, только в случае, когда планируется использовать компьютер только для такого круга задач, подобная специализация узла становится экономически оправданной.

Для задач, требующих высокой пропускной способности оперативной памяти, возможно использование высокочастотных низколатентных модулей памяти в многоканальном режиме. Удельная стоимость за единицу оперативной памяти в подобных модулях в несколько раз больше, чем в модулях, производимых для массового рынка. Следующим фактором, определяющим возможность эффективной работы с подсистемой памяти, является размер кэша в самом процессоре и размер регистровой памяти, доступный одному ядру. Заметно больший размер кэша, улучшенные алгоритмы работы с ним, большее число регистров — одни из причин, определяющих высокую стоимость серверных процессоров.

Подсистема долговременной памяти является одной из самых медленных в компьютерах, что вызвано, прежде всего, использованием механического перемещения считывающей/записывающей головки по поверхности вращающегося магнитного диска (HDD). Твердотельные накопители, напрямую подключаемые к шине PCIe, обладают в несколько раз (а иногда и на несколько порядков) превосходящими HDD характеристиками, впрочем, это касается и их цены.

Работа сетевых интерфейсов является определяющей, когда речь заходит о масштабировании производительности суперкомпьютера в целом. Среди основных сценариев возникновения конкуренции между вычислителями можно назвать три:

- (1) Конкуренция между ядрами процессора/процессоров узла за использование его единственного сетевого интерфейса.

- (2) Конкуренция между несколькими узлами за ресурсы коммутатора в некоторых сетевых топологиях (например, «звезда» и «дерево»).
- (3) Конкуренция между несколькими узлами за доступ к одному узлу (возникающая в случае, если такой узел управляет работой остальных узлов или, например, содержит плату специализированного ускорителя вычислений).

Большинство таких ситуаций можно решить вместе с увеличением стоимости сетевой инфраструктуры: установкой достаточного числа сетевых интерфейсов на каждый узел, использованием более сложных сетевых топологий (например, 6D сетка/тор).

В случае наличия узлов, оборудованных специальными платами расширения (выполняющих, например, вычисления аппаратным образом), для устранения конкуренции за использование такого ресурса необходимо увеличивать их число. И только в случае, если особая роль какого-то узла вызвана алгоритмическими причинами, требуется пересмотр общего алгоритма с целью уменьшения роли такого узла или полного отказа от его использования в такой роли.

В целом можно отметить, что для получения максимальной (а иногда просто приемлемой) производительности, как правило, необходимы капитальные вложения в используемый вычислительный комплекс. Однако учёт хорошо известных слабых сторон бюджетных систем при разработке и реализации алгоритма вычислений может привести к достижению достаточного уровня производительности и для таких систем.

1.3.3. Накладные расходы на коммуникации между узлами. При рассмотрении вопроса конкуренции за ресурсы уже отмечалась важная роль сетевых интерфейсов в обеспечении производительности и масштабируемости алгоритма вычислений. Оказывается, что даже в случае отсутствия конкуренции коммуникационная сеть, объединяющая узлы, может ограничивать производительность и масштабируемость алгоритма вычислений, а в некоторых случаях даже может приводить к их деградации.

Производители сетевого оборудования указывают, как правило, для своей продукции такие характеристики, как пропускная способность и латентность. Если узлам необходимо относительно редко обмениваться большими объёмами информации (в терминах теории распределённых вычислений — большими сообщениями), то более важной оказывается пропускная способность — количество данных, которое можно передать по сети за единицу времени. Если есть необходимость в частом обмене небольшими сообщениями, то определяющей становится латентность — время, необходимое для установления соединения между узлами сети.

Для обоих типов сообщений может возникнуть ситуация, когда узел перестаёт успевать обмениваться сообщениями. Тогда он вынужден приостанавливать выполнение вычислений и простаивать, ожидая завершения операций по коммуникации с другими узлами, что приводит к уменьшению эффективности работы программы. В предельном случае увеличение числа узлов приводит к такому уменьшению эффективности, что общее время выполнения вычислений возрастает. Другими словами, программа формально использует больше вычислительных мощностей, а работает медленнее.

Для достижения близкой к максимальной эффективности масштабирования программы естественным, в данном случае, решением будет создание алгоритма, в котором количество коммуникаций на один узел не растёт при увеличении числа используемых программой узлов. Тогда, при условии некой минимальной загруженности узла вычислениями, можно ожидать линейного роста производительности программы с ростом числа узлов.

В случае большого объёма информации, передаваемого между узлами, существенным может оказаться ещё один фактор: для обмена сообщениями тратится часть вычислительных ресурсов узла. Из практического опыта следует, что, например, при использовании сети Ethernet для обеспечения работоспособности стека TCP/IP на скорости 1 Гбит используется около 1 ГГц производительности одного вычислительного ядра. Для алгоритмов, требовательных к пропускной способности коммуникационной сети, желательно использовать коммуникационную сеть, создающую минимальную дополнительную нагрузку на вычислитель (такую как, например, InfiniBand, NUMALink и т.д.)

1.3.4. Общие критерии масштабируемости. Само по себе определение масштабируемости может варьироваться в зависимости от решаемой задачи. Один из подходов сформулирован в предположениях закона Амдала [25] (см. раздел 1.3.1). В нём для одной и той же задачи моделируется ускорение при увеличении числа узлов, выполняющих расчёт, а фактором, ограничивающим ускорение, является наличие в алгоритме некой доли α последовательных вычислений. Так как общее время вычислений T_{total} не может быть меньше времени T_{α} , затрачиваемого на выполнение последовательных вычислений, то возможности по ускорению программы оказываются существенно ограничены, если соотношение $T_{\text{total}} \gg T_{\alpha}$ перестаёт выполняться.

На практике больший интерес представляет не абстрактное значение относительного ускорения работы вычислительной программы, а абсолютное значение времени T_{user} , которое пользователь подобной программы проводит в ожидании с момента ввода исходных данных до момента получения результата. Если при пропорциональном изменении размера задачи моделирования и числа используемых узлов время T_{user} практически не меняется, то для пользователя это означает идеальную масштабируемость. Такой подход, предложенный Густавсоном [26], накладывает значительно менее строгие ограничения на последовательную часть алгоритма вычислений. А именно, для идеальной масштабируемости он требует всего лишь независимости количества последовательных вычислений от размера задачи, а не полного их отсутствия.

Интерес представляет и некий смешанный случай, когда доля последовательных вычислений α мала и медленно растёт с числом узлов. В такой ситуации масштабирование (в рамках подхода Густавсона) будет оставаться почти идеальным до тех пор, пока долей α можно пренебречь. Именно такая ситуация, как уже отмечалось в конце раздела 1.3.1, характерна для метода FDTD.

В методе FDTD размер вычислительной задачи определяется количеством узлов сетки дискретизации, которая накладывается на моделируемый объём. Для максимальной эффективности количество оперативной памяти одного вычислительного узла должно быть сбалансировано с его производительностью и характеристиками коммуникационной сети. Это ограничивает размер задачи, которую можно эффективно решать на одном узле. Однако, например, иногда речь идёт о принципиальной возможности запуска большой задачи (и есть возможность долго ждать результата), тогда баланс смещается в пользу большего объёма оперативной памяти в ущерб производительности вычислителей и сети.

2. Предположения модели

Моделируя поведение алгоритма, пытаюсь разобраться в том, что может влиять на его масштабируемость и эффективность, необходимо чётко понимать условия применимости такой модели. В рамках настоящей статьи прежде всего обсуждаются кластерные суперкомпьютерные системы. Учитывая более высокий уровень интеграции в MPP (massively

parallel processing) суперкомпьютерах, стоит ожидать, что программы, эффективно работающие на кластерах, на MPP суперкомпьютерах смогут продемонстрировать аналогичный или лучший уровень эффективности и масштабируемости.

2.1. Топология коммуникационной сети

Конечно-разностные схемы на регулярных сетках, в число которых входит FDTD, используют модель параллелизации с распределённой памятью на основе декомпозиции объёма модели и последующего обмена данными вдоль границ разбиения с помощью MPI. Весь объём модели разбивается на прямоугольные области (2D или 3D), каждая область обрабатывается отдельным узлом суперкомпьютера (который, в рамках настоящей работы, может быть и отдельным процессорным ядром, и многопроцессорной системой с ускорителями). Для выполнения вычислений вдоль границ выделенного ему объёма каждому узлу необходимо обмениваться данными с узлами, обрабатывающими смежные объёмы. Требование хорошего масштабирования программы для такого алгоритма накладывает ограничения на топологию коммуникационной сети, объединяющей узлы, а именно: в зависимости от размерности решаемой задачи (2D или 3D) сетевое оборудование должно допускать возможность работы программы в топологии 2D или 3D тора. В этом случае загрузка канала, соединяющего смежные узлы, почти не будет зависеть от общего числа узлов.

Постепенный отказ от древовидных топологий в суперкомпьютерном моделировании физических явлений вызван сложностями при поэтапном наращивании мощности подобных систем. Кроме того, топологии 5D тор и 6D гиперкуб обладают минимальной стоимостью за единицу пропускной способности [27] (почти на порядок меньше, чем у древовидной топологии) и характеризуются большей устойчивостью к отказам узлов сети. Самый мощный на ноябрь 2011 года [24] 10-ти петафлопсный суперкомпьютер «К computer» использует топологию 6D сетка/тор [28], которую можно представить в виде 12-ти 3D торов, поэлементно связанных в частично вырожденный гиперкуб. Самый мощный на июнь 2012 года 20-ти петафлопсный суперкомпьютер «Sequoia» использует топологию 5D тор. Таким образом, можно сделать вывод о том, что суперкомпьютер экзафлопсной мощности, скорее всего, будет предоставлять необходимую для рассматриваемого алгоритма топологию 2D и 3D тора в виде подмножества своей топологии.

2.2. Балансировка нагрузки

При выполнении программ в суперкомпьютерном окружении важным является вопрос балансировки нагрузки или, другими словами, необходимость обеспечить равномерную загрузку вычислениями узлов суперкомпьютера. Для метода FDTD это особенно актуально, так как каждый узел может приступить к выполнению нового шага итерации (к вычислению электромагнитных полей в следующий момент времени) только после того, как он и его ближайшие соседи завершили расчёт для текущего шага.

Можно указать на две основные внешние причины разбалансировки вычислений:

- (1) Разная вычислительная мощность узлов суперкомпьютера.
- (2) Конкуренция за ресурсы узла среди программ нескольких пользователей, включая конкуренцию за ресурсы с системными процессами.

Разная вычислительная мощность узлов, как правило, обусловлена либо специализацией узлов (под вычисления, требующие, например, больших объёмов оперативной памяти, большой пропускной способности файловой системы, наличия специализированных ускорителей вычислений; под графический вывод результатов; под отладку параллельных программ и т.д.), либо возникает как результат увеличения мощности суперкомпьютера (после добавления новых узлов, содержащих более быстрые процессоры, больше памяти и т.д.).

В целом можно предположить, что с внешними причинами разбалансировки довольно успешно должны бороться менеджеры ресурсов — программы, отвечающие за выделение ресурсов суперкомпьютера для запуска конкретной задачи пользователя. Однотипные узлы суперкомпьютера группируются в разделы, и пользователь может запросить у менеджера ресурсов для запуска своей задачи узлы внутри такого раздела, тем самым гарантировав запуск своей программы в среде, где узлы номинально имеют одинаковую производительность. Кроме того, пользователь может запрашивать у менеджера ресурсов узлы для эксклюзивного использования, тем самым в корне исключив конкуренцию за ресурсы узла с другими пользователями.

Предполагая, что системные процессы в среднем одинаково снижают эффективную производительность для одинаковых узлов, следует учитывать возникающие по этой причине возможные кратковременные изменения эффективной производительности узла. Такие изменения должны быть учтены и, по возможности, скомпенсированы на этапе разработки алгоритма, например, за счёт использования максимально локальных блокировок для синхронизации данных между узлами.

2.3. Пуск и завершение моделирования, вывод результатов

Отдельным вопросом, касающимся не только моделирования интегральных схем нанофотоники, является пуск и завершение моделирования на суперкомпьютерах. По мере увеличения числа узлов, запрашиваемых у менеджера ресурсов, увеличивается и время запуска программы. Так как запуск моделирования на большом числе узлов суперкомпьютера может занимать несколько десятков минут, то в дальнейшем будет предполагаться, что время, затрачиваемое далее программой моделирования, в несколько раз или более превышает время запуска (в противном случае, с точки зрения общего времени счёта, выгоднее, в случае возможности, запускать программу на меньшем числе узлов). Такое ограничение на масштабируемость программы явным образом не будет фигурировать при теоретическом анализе масштабируемости алгоритма FDTD, однако его стоит учитывать при практическом использовании.

Завершение моделирования (в целом или какой-то его части), как правило, сопровождается выводом результата в устройство долговременной памяти, для чего традиционно используются накопители на основе магнитных жёстких дисков (HDD). Главным недостатком таких накопителей является низкая пропускная способность и большое время случайного доступа к данным. Использование параллельных файловых систем позволяет избежать усугубления этих недостатков при масштабировании в рамках суперкомпьютера. Появление твердотельных накопителей, напрямую подключаемых к шине PCIe (у существующих экземпляров пропускная способность на порядок больше, а время случайного доступа на два порядка меньше, чем у HDD), позволяет надеяться, что в будущем вывод результатов на суперкомпьютерах станет значительно быстрее. Тем не менее, предполагая, что вывод в устройство долговременной памяти всё равно будет заметно медленнее, чем остальные процессы, при разработке программы необходимо минимизировать выводимый объём данных.

Специфика моделирования методом FDTD при выводе результатов заключается в возможности разделить их на две группы. В первую входит вывод значений моделируемой величины в каждой точке объёма модели на каком-то шаге итерации напрямую в файл. Последовательно выводя, например, таким способом значение компоненты поля через равное число шагов итерации, можно составить анимированное изображение распространения электромагнитной волны. Такой вывод результатов обладает определённой зрелищностью

и наглядностью, однако может существенным образом замедлять процесс моделирования, что и ограничивает возможности по его использованию.

Во вторую группу входит вывод результатов, полученных после обработки данных моделирования. Рассмотрим для примера фильтр в виде группы связанных волноводов (Рис. 1 б, в). Тогда интерес будут представлять спектр электромагнитной волны на входе в фильтр, спектры волн на разных выходах, модовый состав волноводов, добротность этих мод и т.д. Вывод таких результатов требует значительно меньше ресурсов, несёт информацию о характеристиках предполагаемого дизайна готового устройства и часто осуществляется в самом конце моделирования конкретной системы. Кроме того, если результат такого вывода — число (например, средняя ширина пиков в спектре пропускания), то оно может стать критерием автоматической оптимизации параметров модели. В этом случае время на запуск программы в суперкомпьютерном окружении тратится один раз, а число конфигураций модели, для которых выполняется моделирование, может быть большим.

3. Оценка трудоёмкости моделирования

Для того чтобы при моделировании интегральных схем нанофотоники (при изготовлении которых используется широко распространённая планарная технология [29]) выявить основные закономерности распространения в них света, часто оказывается достаточным использование 2D моделей. Количественно точное описание характеристик отдельных элементов в таких схемах может потребовать 3D моделей. Так как схема оценки трудоёмкости и производительности моделирования для 2D и 3D моделей не отличается, то далее значения, специфичные для 3D модели, будут приводиться в фигурных скобках { } сразу после значений для 2D модели.

Для метода FDTD всё пространство модели дискретизируется прямоугольной сеткой, $\Delta x = \Delta y \{= \Delta z\}$. Согласно оригинальному алгоритму Йи [4], каждому узлу такой сетки соответствует 2{3} значения компоненты вектора напряжённости электрического поля и 1{3} значения компонент для вектора напряжённости магнитного поля. Кроме того, в самом простом изотропном, немагнитном, линейном, бездисперсионном и т.д. случае каждому узлу сопоставляется только значение диэлектрической проницаемости $\varepsilon(x, y \{, z\})$. Поэтому в памяти необходимо хранить 4{7} значений для одного узла сетки. Если есть необходимость учитывать большое число физических эффектов, то это число может вырасти на порядок, поэтому в качестве грубой оценки сверху примем 100 значений на узел сетки дискретизации (как для 2D, так и для 3D модели, различие между ними здесь — не принципиально).

Общее число узлов сетки $N_{\text{total}} = N_x \times N_y \{ \times N_z \}$ можно получить из фактических размеров объёма модели и плотности узлов (числа узлов на единицу длины), достаточной для устойчивости модели. При этом все размеры в системе удобно выражать через длину изучаемой электромагнитной волны λ , а систему единиц выбрать так, чтобы скорость света была равна единице.

Максимальный шаг сетки дискретизации определяется из условия устойчивости явного численного решения по критерию Куранта—Фридрихса—Леви [30]. На практике для метода FDTD это означает, что для простых физических ситуаций в методе FDTD шаг дискретизации должен быть меньше, чем $\lambda/20$; в случае наличия в системе анизотропии и дисперсии — менее $\lambda/40$; при необходимости учёта нелинейностей — менее $\lambda/80$. В выбранной системе единиц шаг дискретизации по времени Δt равен шагу дискретизации пространства, т.е. $\Delta t = \Delta x$. Тогда, грубо оценивая достаточную дискретизацию для устойчивости модели в общем случае, будем считать, что плотность сетки составляет 100

шагов на длину волны в пространстве, а плотность дискретизации по времени составляет, соответственно, 100 шагов на период колебаний этой же волны.

Один из наиболее простых элементов интегральной нанофотоники — кольцевой микрорезонатор и фильтр на его основе (Рис. 1 б, в). Для длины волны $\lambda = 1550$ нм при использовании стандартной кремниевой технологии была продемонстрирована [29] работоспособность в составе электронно-оптической интегральной схемы четырёхканального фильтра второго порядка. Площадь фильтра составила приблизительно 600 на 50 мкм, что для используемой длины волны (в кремнии она равна приблизительно 440 нм) эквивалентно размеру 1360 на 114 длин волн. Для однослойной схемы в случае 3D моделирования можно взять глубину моделируемого объёма порядка 10 длин волн (сюда входят как окружающие элемент слои, так и объём, необходимый для граничного поглощающего условия).

В рассматриваемом [29] фильтре радиус колец для каждого частотного канала последовательно менялся на 10 нм $\approx \lambda/50$, минимальные зазоры между волноводами равнялись 80 нм. Чтобы при моделировании учесть изменения геометрических размеров $\lambda/50$, плотность сетки дискретизации должна быть приблизительно на порядок больше. Поэтому в дальнейшем будет использоваться значение 1000 шагов на длину волны (или период колебаний для дискретизации по времени).

Итого, для полного расчёта небольшого элемента интегральной схемы нанофотоники необходимо хранить в памяти

$$N_\lambda \times \rho^{2\{3\}} \times N_{\text{point}} = 1,5 \cdot 10^{5\{6\}} \times 10^{6\{9\}} \times 10^2 = 1,5 \cdot 10^{13\{17\}}$$

значений, где N_λ — размер системы в $\lambda^{2\{3\}}$, ρ — линейная плотность дискретизации, N_{point} — число значений на узел. Если значения представлены числом с плавающей запятой двойной точности, то модель потребует около 30 ТБ оперативной памяти для 2D случая и 300 ПБ для 3D случая, что соответствует или превышает по вычислительным требованиям параметры самых производительных компьютеров TOP500 [24] на сегодняшний день. Существенно упрощая физическую модель, применяя изошрённые схемы дискретизации, подбирая размеры модели кратными сетке дискретизации и т.д., можно уменьшить требования по памяти до уровня суперкомпьютеров терафлопсного уровня.

Минимальный объём вычислений для полной модели рассматриваемого фильтра получается из условия прохождения волны через весь объём модели. В данном случае волне после попадания в фильтр надо пройти расстояние около 2000 длин волн, что при выбранной дискретизации по времени даст около $2 \cdot 10^6$ шагов по времени для каждой точки модели (как для 2D, так и для 3D, так как волна в любом случае распространяется в плоскости интегральной схемы). Перемножая общий объём модели на число шагов (и считая, что каждое значение в среднем используется несколько раз на каждом шаге), получаем трудоёмкость около $10^{20\{24\}}$ операций. Кроме того, в полноразмерной схеме элементарных оптических компонент может быть значительно больше одной. Таким образом, для полного моделирования интегральной схемы нанофотоники необходим суперкомпьютер эксафлопсного (а, возможно, и зеттафлопсного) уровня.

4. Оценка масштабируемости алгоритма

Эффективность ускорения алгоритма можно моделировать, используя предположения закона Амдала [25] (для разных, но фиксированных размеров задачи моделировать ускорение в зависимости от числа узлов) или закона Густавсона [26] (моделировать ускорение, когда размер задачи меняется прямопропорционально числу узлов). Практический интерес представляет смешанный случай, так как в периоды высокой загрузки суперкомпьютера рациональным представляется выполнение моделирования с максимальным использованием

ресурсов каждого узла, а в случае, если заметная часть ресурсов суперкомпьютера простаивает, приоритет смещается в сторону минимизации фактического времени выполнения моделирования.

4.1. Устройство узла суперкомпьютера

Эффективная производительность отдельного узла в составе суперкомпьютера определяется в результате действия целого ряда факторов. В рамках настоящей статьи, как было сказано ранее, узел суперкомпьютера может быть и отдельным процессорным ядром, и многопроцессорной системой с GPU ускорителями. Хотя с практической точки зрения разница между этими двумя случаями огромна, при анализе производительности и масштабируемости алгоритма это оказывается малосущественным.

В достаточно общем случае участие узла суперкомпьютера в решении общей задачи моделирования определяется следующими параметрами:

- Параметр вычислителя: t_{step} — эффективное время, которое узел суперкомпьютера тратит только на то, чтобы выполнить одну итерацию для одного узла сетки дискретизации. Сам по себе этот параметр зависит от большого числа факторов. Например, чем больше число учитываемых моделью физических эффектов (анизотропия, дисперсия и т.д.), тем t_{step} больше. Сложным образом t_{step} может зависеть от общего числа узлов сетки, которые итерировает один узел суперкомпьютера. Наиболее известны изменение t_{step} в результате кэш-эффекта и влияние на итоговое значение t_{step} большой латентности при передаче данных GPU ускорителю (эффективное значение латентности уменьшается с увеличением объёма передаваемых данных). При анализе производительности и масштабируемости алгоритма абсолютное значение t_{step} оказывается малосущественным, важным является его соотношение с остальными параметрами узла.
- Параметр размера оперативной памяти: N_{Mem1Max} — максимальное число узлов сетки дискретизации, все данные для итерирования которых одновременно помещаются в оперативной памяти одного узла суперкомпьютера. Прочие важные характеристики оперативной памяти, как латентность и пропускная способность, косвенно уже учтены в t_{step} .
- Для характеристики коммуникационной сети, объединяющей узлы суперкомпьютера, достаточно (с учётом указанных в разделе 2.1 предположений о топологии сети) двух параметров: t_{startup} — латентность (время инициации соединения), и t_{msg} — «чистое» время на пересылку всех данных, необходимых соседнему узлу сетки дискретизации для новой итерации. Тогда общее время, затрачиваемое узлом суперкомпьютера на пересылку смежному узлу суперкомпьютера всех данных вдоль общей границы, необходимых для новой итерации, определяется как $T_{\text{msg}} = t_{\text{startup}} + t_{\text{msg}} \cdot N_{\text{border}}$, где N_{border} — это общее число узлов сетки дискретизации вдоль общей границы.

4.2. Параллельный алгоритм FDTD

При параллельном выполнении алгоритма FDTD после декомпозиции объёма модели отсутствуют последовательные инструкции, поэтому с точки зрения закона Амдала такой алгоритм должен обладать идеальной масштабируемостью. При попытке оценки масштабируемости программы в целом должно быть учтено время, необходимое для запуска программы на суперкомпьютере (см. раздел 2.3), и задержки, связанные с необходимостью обмена данными вдоль границ смежных объёмов. Перед тем как рассматривать вопрос

о влиянии обмена данными на масштабируемость, следует несколько подробнее описать анализируемый параллельный алгоритм FDTD.

Протяжённость границ, вдоль которых необходимо обмениваться данными, сильно зависит от выбора разбиения объёма модели. Оптимальным такое разбиение можно считать тогда, когда протяжённость границ становится минимальной (для выбранного числа P — количества узлов суперкомпьютера, на которых производится моделирование). Дополнительные ограничения на разбиение накладывают требования 1) одинакового объёма для частей разбиения (следует из требований балансировки нагрузки) и 2) прямоугольность частей разбиения и совмещение их углов (т.е. угол части разбиения не может приходиться на какое-либо место границы другой части разбиения, отличное от угла). Второе требование возникает из необходимости последующего сопоставления разбиения объёма модели с топологией коммуникационной сети суперкомпьютера.

Так как в случае суперкомпьютера $P \gg 1$, то примером разбиения, близкого к оптимальному, будет разбиение прямоугольного объёма модели на (почти) квадратные {кубические} области одинакового размера с длиной ребра N_{one} узлов сетки дискретизации. Тогда объём вычислений (в расчёте на один узел суперкомпьютера) составит $(N_{\text{one}})^{2\{3\}}$ узлов сетки, а для выполнения нового шага итерации необходимо будет получить данные по $(N_{\text{one}})^{\{2\}}$ узлу сетки вдоль границы от каждого из четырёх {шести} ближайших соседей.

Для такого обмена данными между смежными узлами суперкомпьютера рекомендуется использование удалённого доступа к памяти (RMA) с активной синхронизацией, описанного в стандарте MPI2. При наличии аппаратной поддержки (предоставляемой большинством производителей оборудования для сетей Infiniband) это позволяет добиться увеличения эффективности масштабирования на величину до 10% [31]. При первичной реализации алгоритма лучше использовать асинхронные сообщения из первой версии стандарта MPI, что упрощает общее восприятие кода программы и обладает более высокой переносимостью между различными реализациями стандарта MPI. Тогда параллельный алгоритм FDTD для одного шага итерации будет следующим (с момента, когда обновление собственных данных по предыдущему шагу завершено):

- (1) Подготовка данных для пересылки по всем границам с копированием данных во временный буфер программы.
- (2) Запуск асинхронного обмена сообщениями.
- (3) Обработка внутренней части вычислительного объёма.
- (4) Ожидание окончания обмена сообщениями.
- (5) Обработка граничной части вычислительного объёма.
- (6) Подготовка к следующему шагу итерации.

Заведомо паразитным и относительно медленным (с возможной низкой эффективностью использования кэш-памяти начиная с некоего размера вычислительного объёма) является первый шаг данного алгоритма, приводящий к двойному копированию (или тройному, в зависимости от реализации стандарта MPI). Копирование во временный буфер необходимо, так как массивы данных, пересылаемые по MPI, должны быть расположены в адресном пространстве оперативной памяти непрерывным образом, что для 2D{3D} случая верно (в лучшем случае) только для двух границ из 4{6}. Второе копирование производится из этого временного буфера программы в буфер отправки сообщения внутри реализации MPI, либо, если последний занят, в промежуточный буфер MPI. Третье копирование может потребоваться для переноса данных из промежуточного буфера MPI в буфер отправки сообщения. Обсуждение эффективности и производительности подобной схемы выходит за рамки настоящей статьи и остаётся на совести разработчиков конкретной реализации MPI.

4.3. Анализ масштабируемости и эффективности алгоритма

Предложенный алгоритм не использует никаких общих для всех узлов суперкомпьютера ресурсов, глобальных блокировок для синхронизации, не имеет общего управляющего процесса. Алгоритм сам по себе никак не зависит от общего числа узлов суперкомпьютера и, следовательно, должен обладать масштабируемостью, близкой к идеальной. Единственным фактором, ограничивающим масштабируемость программы моделирования, является необходимость предварительной декомпозиции модели между узлами суперкомпьютера, которая состоит из оптимального разбиения объёма модели на части и последующего их сопоставления с узлами суперкомпьютера.

Оценивая время, необходимое для такой декомпозиции, можно отметить, что даже для относительно сложных вариантов декомпозиции оно, скорее всего, будет значительно меньше времени, необходимого менеджеру ресурсов суперкомпьютера для запуска программы (см. раздел 2.3). Это связано с тем, что каждый узел может выполнять разбиение по одной и той же подпрограмме (зная общее число узлов и своё положение в топологии коммуникационной сети) локально, без использования сравнительно медленного взаимодействия с другими узлами суперкомпьютера.

Основная идея, заложенная в предлагаемом алгоритме, заключается в сокрытии расходов на коммуникацию и синхронизацию данных за счёт времени, необходимого для обновления значений во внутренней области части объёма декомпозиции. Обмен данными вдоль границ является асинхронным, так что сами по себе операции запуска обмена границами на общее время моделирования влиять почти не должны. Поэтому основным источником снижения эффективности отдельного узла суперкомпьютера может оказаться ожидание окончания обмена сообщениями. Однако в случае, если время, необходимое для обновления значений во внутренней части объёма $T_{\text{internal}} \approx t_{\text{step}}(N_{\text{one}})^{2\{3\}}$, заметно больше, чем время, необходимое для обмена сообщениями $T_{\text{external}} = t_{\text{startup}} + t_{\text{msg}}(N_{\text{one}})^{2\{2\}}$, то фазы ожидания (и сопутствующего «простоя») практически отсутствуют, и вычислительные ресурсы узла будут использоваться с эффективностью, близкой к максимальной.

В абстрактном случае для любых фиксированных t_{step} , t_{startup} и t_{msg} всегда найдётся такое N_{one} , чтобы выполнялось **условие максимальной эффективности** работы алгоритма:

$$\frac{T_{\text{internal}}}{T_{\text{external}}} > 1$$

С учётом вышеизложенного несложно сформулировать критерий, который позволит определить, будут ли максимально эффективно использоваться вычислительные возможности узла и, следовательно, будет ли возможна идеальная масштабируемость предлагаемого алгоритма. А именно, если в результате разбиения объёма модели размеры частей декомпозиции таковы, что для каждого узла выполняется условие максимальной эффективности, то в результате стоит ожидать идеальной масштабируемости алгоритма.

Рассмотрим зависимость эффективности алгоритма от числа участвующих в моделировании узлов суперкомпьютера P_{total} для фиксированного размера задачи (случай закона Амдала [25]). Тогда общее число узлов сетки дискретизации, приходящихся на один узел суперкомпьютера, будет равно $N_{\text{oneTotal}} \approx N_{\text{total}}/P_{\text{total}}$. Время обновления значений во внутренней части объёма моделирования $T_{\text{internal}} \approx t_{\text{step}}N_{\text{oneTotal}} = t_{\text{step}}N_{\text{total}}/P_{\text{total}}$, т.е. оно будет убывать обратно пропорционально числу задействованных для вычислений узлов суперкомпьютера. Время, необходимое для обмена сообщениями, будет убывать медленнее, как $T_{\text{external}} = t_{\text{startup}} + t_{\text{msg}} \sqrt[2\{3\}]{N_{\text{oneTotal}}} = t_{\text{startup}} + t_{\text{msg}} \sqrt[2\{3\}]{N_{\text{total}}/P_{\text{total}}}$ и для больших P_{total} асимптотически стремиться к t_{startup} . Другими словами, для любых фиксированных t_{startup} , t_{msg} , t_{step} , N_{total} всегда найдётся такое P_{max} , что:

- Если число узлов суперкомпьютера, участвующих в моделировании, меньше этого числа, то от предлагаемого алгоритма можно ожидать (при достаточно большом N_{one}) идеальной масштабируемости и максимальной эффективности использования вычислительных возможностей каждого узла.
- Если число узлов суперкомпьютера больше этого числа, то эффективность может оказаться заметно хуже максимальной. Дальнейшее увеличение числа узлов приведёт к ещё большему падению эффективности и, следовательно, большему отклонению от идеальной масштабируемости. Говоря об общем времени, затраченном на выполнение алгоритма, можно отметить, что с увеличением числа узлов P стоит ожидать его монотонного уменьшения до некоторого фиксированного значения, что, по большому счёту, обусловлено латентностью сети. Другими словами, в предельном случае очень больших P на каждом шаге основное время узел суперкомпьютера будет тратить на инициацию соединения со смежными узлами.

Существует минимальное число узлов P_{min} , необходимое для запуска моделирования. Из ограничений по оперативной памяти, доступной одному узлу суперкомпьютера, следует, что $P_{\text{min}} > N_{\text{total}}/N_{\text{Mem1Max}}$.

В рамках предположений закона Густавсона [26] при увеличении числа узлов $P_{\text{total}} > 1$ всегда будет наблюдаться линейная масштабируемость. Можно ожидать, что эффективность, напрямую связанная со значением отношения $T_{\text{internal}}/T_{\text{external}}$, при изменении P_{total} останется постоянной.

Следует ещё раз подчеркнуть, что вышесказанное справедливо только для случая, когда параметры каждого узла и связывающей его с окружением системной сети не меняются с изменением числа P_{total} . Если, например, не выполняются изложенные в разделе 2.1 предположения о топологии, то с ростом числа узлов может начать расти латентность сети и падать её эффективная пропускная способность, а это сделает недостижимой идеальную масштабируемость даже для случая очень больших N_{one} .

4.4. Влияние внешних факторов

Реальная ситуация с масштабируемостью алгоритма должна быть несколько хуже, что может быть обусловлено, в первую очередь, стохастическими изменениями эффективной производительности узлов суперкомпьютера (например, в результате работы системных процессов). Падение производительности при этом, скорее всего, будет незначительным и измеряться десятками (или даже единицами) процентов. Устойчивость алгоритма к локальным изменениям эффективной производительности узлов предположительно будет осуществляться в рамках двух механизмов компенсации:

- (1) Малые изменения имеют тот же эффект, что и небольшие изменения в латентности коммуникационной сети, и их действие компенсируется по тому же механизму, по которому происходит сокрытие расходов на коммуникации. Вследствие стохастической природы таких изменений их усреднённое влияние на вычисления для каждого узла суперкомпьютера будет приблизительно одинаковым и не приведёт к рассинхронизации вычислений между узлами.
- (2) Если падение эффективной производительности достаточно велико и продолжительно, то в такой ситуации окружающие узлы могут начать проводить заметное время в ожидании завершения коммуникаций с этим узлом. Однако влияние на общее замедление из-за такого сбоя будет убывать с увеличением расстояния до него. Время разового простоя каждого следующего, более удалённого узла будет на $T_{\text{internal}} - T_{\text{external}}$ меньше, чем у узла, расположенного ближе к месту сбоя. В итоге в пространстве, где по одной из осей отложено локальное время в каждом узле,

возникнет воронка с центром в узле, в котором произошёл сбой, а глубина воронки соответствует времени, на которое этот узел отстал от общего времени. Следующий аналогичный сбой, расположенный в другом месте, приведёт к отставанию только узлов, расположенных в непосредственной близости от него. В случае, если объём модели достаточно велик, то такие сбои с высокой вероятностью не будут перекрываться. Таким образом, для большого числа узлов влияние таких сбоев окажется заметно слабее прямой пропорциональности их числу и силе. В частности, если все сбои оказались достаточно разнесены между собой, то общее время счёта увеличится на время одного сбоя — самого сильного.

В случае, если один из узлов суперкомпьютера, на котором выполнялось моделирование, полностью выходит из строя, то происходит аварийное завершение работы программы. Введение избыточности в алгоритм для повышения устойчивости к отказу узлов суперкомпьютера в общем случае неизбежно снизит его эффективность. Однако возможна ситуация, когда большая часть данных для расчёта может быть достаточно быстро восстановлена из исходных условий задачи моделирования. Тогда, при наличии достаточного количества оперативной памяти, возможно резервное копирование прочих данных на смежный узел. В случае высокой трудоёмкости вычислений и быстрой коммуникационной сети может оказаться, что условие максимальной эффективности по-прежнему выполняется, а значит такое резервирование не влияет на эффективность алгоритма и его масштабируемость. В этой ситуации аварийное завершение работы может включать в себя, например, сохранение в устройство долговременной памяти данных по всей модели, необходимых для возобновления моделирования. После устранения неполадки отказавшего узла суперкомпьютера (или, например, после запуска программы в исправной части суперкомпьютера) моделирование возобновляется без потерь результатов, полученных до аварийного завершения работы.

4.5. Численная оценка перспектив параллелизации

Оценим возможную масштабируемость и эффективность алгоритма для реально существующих систем. Для расчётов будем полагать, что узел суперкомпьютера состоит из одного процессорного ядра, пропорциональной доли оперативной памяти и нужного числа сетевых портов. Современные потребительские (на начало 2012 года) процессоры обеспечивают производительность около 20 гигафлопс на ядро (из чего получается $t_{\text{step}} \approx 0,05 \frac{\text{нс}}{\text{операция}} \times 100 \frac{\text{значений}}{\text{узел}} \times 10 \frac{\text{операций}}{\text{значение}} = 50 \frac{\text{нс}}{\text{узел}}$), материнские платы поддерживают до 64 Гб оперативной памяти (около 10 Гб в пересчёте на одно ядро, т.е. $N_{\text{Mem1Max}} \approx 5 \cdot 10^7$ узлов двойной точности). Рассмотрим ситуации для двух вариантов сети: потребительской 1000BASE-T Gigabit Ethernet (GbE) и серверной 4x DDR Infiniband (IB). Ориентировочное значение t_{startup} составляет 100 мкс для GbE и 1 мкс для IB. Для GbE установленная скорость соединения составляет 1 Гбит/с = 125 Мб/с = $65 \cdot 10^6$ значений/с = $65 \cdot 10^4$ узлов/с, а значит $t_{\text{msg}(\text{GbE})} = 1,5$ мкс/узел. Для IB скорость в 16 раз выше, поэтому ориентировочно $t_{\text{msg}(\text{IB})} = 0,1$ мкс/узел.

Критическое значение N_{one} , при котором начинает выполняться условие максимальной эффективности алгоритма, получается из решения уравнения $T_{\text{internal}} = T_{\text{external}}$. После подстановки получаем уравнение для 2D случая $t_{\text{step}} N_{\text{one}}^2 - t_{\text{msg}} N_{\text{one}} - t_{\text{startup}} = 0$, положительный корень которого и является искомым значением. Аналогичным образом получается уравнение для случая 3D, где смысл имеет только вещественный корень. Результаты расчёта в таблице 1 свидетельствуют о том, что в случае идеальной реализации предлагаемого алгоритма условие максимальной эффективности будет удовлетворено с хорошим запасом

	2D	3D
GbE	62	6
IB	32	4

ТАБЛИЦА 1. Критическое значение N_{one} для условия максимальной эффективности предлагаемого параллельного алгоритма FDTD

(надо сравнивать квадрат{куб} полученного N_{one} с N_{Mem1Max}). Для менее идеализированного случая реальные величины скорее всего будут в несколько раз больше, но даже после увеличения их на порядок в силе остаётся следующий вывод: возможно создание эффективной и масштабируемой программы на уже существующей технической базе. Более того, возможно построение высокопроизводительного вычислительного кластера для моделирования интегральных схем нанофотоники, использующего относительно недорогие комплектующие потребительского сегмента компьютерного рынка.

5. Заключение

Оценка трудоёмкости моделирования интегральных схем нанофотоники методом FDTD показала необходимость реализации параллельного алгоритма, обладающего высокими эффективностью и уровнем масштабирования, что в перспективе позволит использовать для такого моделирования суперкомпьютеры эксафлопсного уровня производительности. Приводится пример подобного алгоритма, дана оценка его возможной масштабируемости. Обосновываются требования к балансу характеристик узла суперкомпьютера для достижения эксафлопсной производительности при условии максимальной эффективности алгоритма. Показано, что параметры современной технической базы для суперкомпьютерных вычислений соответствуют этим требованиям.

На основе изложенного подхода в дальнейшем планируется практическая реализация параллельного FDTD. Первые же результаты на этом пути показали, что для ряда задач можно достичь эффективности параллельной программы более 100%. Например, для конкретной 2D модели время счёта на 16 узлах кластера оказалось в 24 раза меньше, чем на одном узле (подобное поведение связано с кэш эффектом). В целом это свидетельствует о перспективности данного направления разработки.

Авторы выражают благодарность Министерству образования РФ за финансовую поддержку исследований в рамках гранта Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих учёных в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования, а также Бухановскому А.В. за обсуждение работы.

Литература

- [1] Taflove A., Hagness S. C. Computational Electrodynamics: the Finite-Difference Time-Domain Method. — 3rd edition. — Artech House, 2005.
- [2] Гельфонд А. О. Исчисление конечных разностей. — 2-ое изд. — М. : ФМЛ, 1959.
- [3] Самарский А. А. Введение в теорию разностных схем. — М. : Наука, 1971.
- [4] Yee K. Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems Involving Maxwell's Equations in Isotropic Media // IEEE Trans. on Antennas and Propagation. — 1966. — V. AP14, №3. — P. 302–307.
- [5] Mur G. Absorbing Boundary Conditions for the FiniteDifference Approximation of the TimeDomain ElectromagneticField Equations // IEEE Trans. on Electromagnetic Compatibility. — 1981. — V. EMC23, №4. — P. 377–382.
- [6] Higdon R. L. Absorbing Boundary Conditions for Difference Approximations to the MultiDimensional Wave Equation // Mathematics of Computation. — 1986. — V. 47, № 176. — P. 437–459.

- [7] Ramahi O. M. The Concurrent Complementary Operators Method for FDTD Mesh Truncation // IEEE Trans. on Antennas and Propagation. — 1998. — V. 46, № 10. — P. 1475–1482.
- [8] Berenger J.P. A Perfectly Matched Layer for the Absorption of Electromagnetic Waves // J. of Computational Physics. — 1994. — V. 114, № 2. — P. 185–200.
- [9] Gedney S. D. An Anisotropic PML Absorbing Media for the FDTD Simulation of Fields in Lossy and Dispersive Media // Electromagnetics. — 1996. — V. 16, № 4. — P. 399–415.
- [10] Roden J. A., Gedney S. D. Convolution PML (CPML): An efficient FDTD implementation of the CFS-PML for arbitrary media // Microwave and Optical Technology Lett. — 2000. — V. 27, № 5. — P. 334–339.
- [11] Teixeira F. L. On aspects of the physical realizability of perfectly matched absorbers for electromagnetic waves // Radio Science. — 2003. — V. 38, № 2. — P. 8014.
- [12] Moore G. Cramming more components onto integrated circuits // Electronics Magazine. — 1965. — V. 38, № 8. — P. 4.
- [13] Yu W., Mittra R., Su T. et al. Parallel FiniteDifference TimeDomain Method. — Artech House, 2006.
- [14] Inan U. S., Marshall R. A. Numerical Electromagnetics The FDTD Method. — Cambridge University Press, 2011.
- [15] URL: <http://www.cvel.clemson.edu/modeling/index.html>.
- [16] Bondeson A., Rylander T., Ingelström P. Computational Electromagnetics. — Springer, 2005.
- [17] Yu W., Yang X., Liu Y. et al. Advanced FDTD Methods: Parallelization, Acceleration, and Engineering Applications. — Artech House, 2011.
- [18] Ильин В. П. Об экзакпроблемах математического моделирования // Тр. Параллельные вычислительные технологии — Уфа, Россия, 2010.
- [19] URL: <http://abinitio.mit.edu/wiki/index.php/Meep>.
- [20] URL: <http://www.acceleware.com/fdtdsolvers>.
- [21] URL: http://www.2comu.com/products_pc_cluster.html.
- [22] URL: <http://www.photond.com/products/fdtd/fdtd02.htm>.
- [23] URL: <http://www.remcom.com/xf7mpi/>.
- [24] URL: <http://www.top500.org>.
- [25] Amdahl G. M. Validity of the SingleProcessor Approach to Achieveing Large Scale Computing Capabilities // In Proc. AFIPS Conference. — 1967.
- [26] Gustafson J. L. Reevaluating Amdahl’s Law // Communications of the ACM. — 1988. — V. 31. — P. 532–533.
- [27] Hospodor A., Miller E. L. Interconnection Architectures for PetabyteScale HighPerformance Storage Systems // 12th NASA Goddard Conference on Mass Storage Systems and Technologies (MSST2004). — 2004.
- [28] Ajima Y., Sumimoto S., Shimizu T. Tofu: A 6d Mesh/torus Interconnect for Exascale Computers // Computer, IEEE Computer Society. — 2009. — V. 42, № 11. — P. 36–40.
- [29] Orcutt J. S., Khilo A., Holzwarth Ch. W. et al. Nanophotonic integration in stateoftheart CMOS foundries // Optics Express. — 2011. — V. 19, № 3. — P. 2335–2346.
- [30] Курант Р., Фридрихс К., Леви Г. О разностных уравнениях математической физики // УМН. — 1941. — № 8. — С. 125–160.
- [31] Potluri S., Lai P., Tomko K. et al. Quantifying Performance Benefits of Overlap using MPI2 in a Seismic Modeling Application // Proc. of the 24th ACM International Conference on Supercomputing. — 2010.

NANOPHOTONICS INTEGRATED CIRCUITS SIMULATION: FDTD METHOD

K.S. Ladutenko, P.A. Belov

This paper considers the functionality of FDTD (Finite difference time-domain) method for parallel computing; the main difficulties that arise in its practical use are listed; a comparison with other numerical methods of electromagnetic phenomena simulation is made. The requirements to performance balance of supercomputer node, at which effective implementation of the parallel version of FDTD method is possible, are specified. The need for computing at exaflops scale for solving the tasks of integral nanophotonics is shown, an approach to solving such problems is proposed.

Key words: FDTD, FDTD method, parallel FDTD, Finite Difference Time Domain.

Konstantin Ladutenko – Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia, junior research fellow, fisik2000@mail.ru

Pavel Belov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, chief research fellow, Doctor of Science, belov@phoi.ifmo.ru

УДК 539.18

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ КОГЕРЕНТНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ В ПРИСУТСТВИИ СИЛЬНОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

А. Г. Петрашень, Н. В. Сытенко

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

apetrashen@mail.ru

В статье показано, что при когерентном возбуждении уровней системы, помещенной в сильное магнитное поле, при некоторых начальных состояниях системы возможно образование темных состояний.

Ключевые слова: Когерентное возбуждение, поляризация излучения, темные состояния.

1. Введение

Ранее, в работах [1], [2] было показано, что поляризационные явления, возникающие при возбуждении атомных уровней по Λ схеме в основном определяются недиагональными элементами матрицы плотности. Именно эти элементы ответственны за образование «темных состояний» и «явления деполяризации излучением» [3]. Наведение не диагональных элементов матрицы плотности низлежащих состояний возможно за счет внешнего анизотропного источника, не связанного с процессом возбуждения. В качестве такового могут быть использованы пробные переменные поля [4] столкновения или анизотропные стационарные внешние поля.

В настоящей работе будут рассмотрены поляризационные характеристики атомной системы, состоящей из узких мультиплетов, которая помещена в магнитное поле, достаточное для разрыва тонкой связи (сильное поле).

Конкретные расчеты будут выполнены для $2p^3P_j - 3s^3S_1$ перехода атома гелия. Подобный выбор обусловлен тем, что ширина тонкой структуры $2p^3P_j$ состояния не превосходит одного обратного сантиметра и может быть без труда разорвана полями превосходящими $10^4 Gs$. Кроме того состояние 2^3P_2 атома гелия является метастабильным [5] и может быть изотропно заселено, например, за счет столкновений.

2. Описание поляризационных явлений.

Для описания поляризационных явлений удобно использовать аппарат матрицы плотности или линейных комбинаций элементов этой матрицы $(\rho)_{m,m'}$, называемых поляризационными моментами [6]

$$\rho_q^k(j) = \sum_{m,m'} (-1)^{j-m'} \begin{bmatrix} j & j & k \\ m & -m' & q \end{bmatrix} (\rho)_{m,m'}, \quad (1)$$

где через j обозначена величина углового момента рассматриваемого состояния выражение в квадратных скобках — коэффициент Клебша–Гордана [7].

Физический смысл поляризационных моментов заключается в том, что они определяют, упорядоченность угловых моментов ансамбля частиц, т.е. среднее по ансамблю от

линейных комбинаций компонент тензора, составленного из компонент углового момента. Так, например, для таких средних от тензоров первого и второго ранга можно получить:

$$\begin{aligned}
\langle j_z \rangle &= \frac{\sqrt{2j(2j+1)(2j+2)}}{2\sqrt{3}} \rho_0^1, \\
\langle j_{\pm} \rangle &= \pm \frac{\sqrt{2j(2j+1)(2j+2)}}{\sqrt{6}} \rho_{\mp}^1, \\
\langle 3j_z^2 - j^2 \rangle &= \frac{\sqrt{(2j-1)2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)}}{2\sqrt{5}} \rho_0^2, \\
\langle j_z j_{\pm} + j_{\pm} j \rangle &= \mp \frac{\sqrt{(2j-1)2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)}}{2\sqrt{15}} \rho_{\mp 1}^2, \\
\langle j_{\pm}^2 \rangle &= \frac{\sqrt{(2j-1)2j(2j+1)(2j+2)(2j+3)}}{\sqrt{30}} \rho_{\pm 2}^2.
\end{aligned} \tag{2}$$

С другой стороны через поляризационные моменты определяют поляризованную вдоль орта \vec{e}_λ интенсивность излучения, испускаемую при переходе с возбужденного уровня с угловым моментом j в низлежащее состояние с угловым моментом j_0

$$I_\lambda = I_0 \sum_{k,q} (-1)^k |\langle j_0 || 1 || j \rangle|^2 \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & k \\ j & j & j_0 \end{matrix} \right\} \Phi_{k,q}(\vec{e}_\lambda) \rho_{-q}^k(j), \tag{3}$$

где I_0 — множитель, зависящий от фундаментальных постоянных и частоты, выражение в фигурных скобках $6j$ символ [7], а тензор $\Phi_{k,q}(\vec{e}_\lambda)$, называемый поляризационным, определяется условиями наблюдения и зависит от величин $s_q^{(\lambda)}$ — коэффициентов разложения орта направления поляризации регистрируемого излучения по круговым ортам

$$\Phi_{k,q}(\vec{e}_\lambda) = \sum_{q_1, q_2} (-1)^{1-q_1} s_{q_1}^{(\lambda)*} s_{q_2}^{(\lambda)} \begin{bmatrix} 1 & 1 & k \\ -q_2 & q_1 & q \end{bmatrix}. \tag{4}$$

В частности, если через I_x , I_y и I_z обозначить интенсивности излучения, поляризованного в трех взаимно перпендикулярных направлениях, задаваемых осями OX , OY и OZ соответственно, то из формулы (3) можно получить

$$I_x + I_y + I_z = I_0 |[j_0 | 1 | j]|^2 \frac{(2j+1)}{\sqrt{2j+1}} \rho_0^0(j). \tag{5}$$

Аналогично, для разности интенсивностей излучения, поляризованного в двух взаимно перпендикулярных направлениях (например, OZ и OY) и при наблюдении вдоль третьего направления (в рассматриваемом случае OX), можно получить

$$(I_z - I_y)_x = I_0 |[j_0 | 1 | j]|^2 (2j+1) (-1)^{j+j_0+1} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 2 \\ j & j & j_0 \end{matrix} \right\} \left[\frac{3}{\sqrt{6}} \rho_0^2(j) + \text{Re}(\rho_2^2(j)) \right]. \tag{6}$$

Совершенно также для разности интенсивностей излучения, поляризованного вдоль правого и левого круга при наблюдении вдоль оси OZ

$$(I_+ - I_-)_z = I_0 |[j_0 | 1 | j]|^2 (2j+1) (-1)^{j+j_0+1} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ j & j & j_0 \end{matrix} \right\} \rho_0^1(j). \tag{7}$$

Из последних трех выражений видно, что сумма интенсивностей излучения, поляризованного в трех взаимно перпендикулярных направлениях определяется поляризационным моментом нулевого ранга; анизотропия излучения поляризованного линейно в двух взаимно перпендикулярных направлениях определяется компонентами поляризационного момента второго ранга, и, наконец, анизотропия излучения поляризованного по кругу — первого. Поляризационный момент второго ранга называется тензором выстраивания, тогда как поляризационный момент первого ранга, имеющий три компоненты — вектором ориентации. Компоненту ρ_0^2 тензора выстраивания часто называют продольным выстраиванием, тогда как ρ_0^1 продольной ориентацией.

Резюмируя можно сказать, что поляризационные моменты определяют упорядоченность угловых моментов ансамбля частиц и анизотропию дипольного излучения этого ансамбля.

3. Описание процесса возбуждения в присутствии магнитного поля

Пусть ансамбль атомов гелия, 2^3P состояние которого изотропно возбуждается внешним источником, помещен в сильное магнитное поле напряженности $\vec{H} = H\vec{e}$. Оператор Гамильтона такой системы можно записать в виде

$$H = H_0 + \frac{A}{2}(\vec{L}, \vec{S}) + \mu_0 H (2\vec{S} + \vec{L}, \vec{e}), \quad (8)$$

где A — постоянная тонкой структуры, S и L — операторы полного спинового и орбитального моментов. Рассмотрим порядок величин, входящих в правую часть последнего равенства. Величина тонкого расщепления между уровнями 3P_0 и 3P_1 атома гелия составляет около 1 cm^{-1} , тогда как между уровнями 3P_2 3P_1 этого атома около $0,1 \text{ cm}^{-1}$. С другой стороны величина взаимодействия с полем составляет $4,68 \cdot 10^{-5} \text{ H cm}^{-1}$, если напряженность поля измерять в гауссах. Отсюда следует, что если ограничиться рассмотрением магнитных полей напряженности превосходящей 10^5 G , то слагаемым ответственным за тонкое расщепление в (8) можно пренебречь.

Волновую функцию такой «двухуровневой» системы будем искать в виде линейной комбинации собственных функций оператора полного момента и его проекции для 3P_j и 3S_1 состояний

$$\Psi(r, t) = \sum_{j_0, m_0} c_{j_0, m_0}(t) \psi_{j_0, m_0}(r) \exp\left(-i \frac{E_{j_0}}{\hbar} t\right) + \sum_m c_{1, m}(t) \psi_{1, m}(r) \exp\left(-i \frac{E_1}{\hbar} t\right), \quad (9)$$

где j_0 — допустимые значения углового момента нижнего состояния, а E_{j_0} и E_1 — спектроскопические значения энергии $2^3P_{j_0}$ и 3^3S_1 состояний атома He .

От базиса ψ_{j_0, m_0} и $\psi_{1, m}$ удобно перейти к базису ψ_M ($M = 1, 2, \dots, 12$):

$$\psi_M = \sum_{j, m} \psi_{j, m} U_{j, m, M}, \quad (10)$$

на котором оператор (8) диагонален.

Относительно процесса возбуждения переходя $2^3P \rightarrow 3^3S_1$ мы будем предполагать, что он осуществляется светом поляризованным вдоль оси OZ лабораторной системы координат, составляющий угол θ с ортом \vec{e} , определяющим направление магнитного поля.

Тогда, если через W_{M,M_0} обозначить матрицу возбуждения в базисе собственных функций оператора (8), то в приближении вращающейся волны [3] система дифференциальных уравнений, описывающая изменение величин c_M — коэффициентов разложения волновой функции (9) по функциям (10) можно записать в виде

$$i\hbar \frac{dc_{M_0}}{d\tau} = \sum_M W_{M_0 M} c_M \exp[-i(\delta + \varepsilon_{M_0} - \varepsilon_M)\tau], \quad (11)$$

$$i\hbar \frac{dc_M}{d\tau} = \sum_{M_0} W_{M M_0} c_{M_0} \exp[-i(-\delta + \varepsilon_M - \varepsilon_{M_0})\tau]. \quad (12)$$

Отметим, что в этой системе τ — безразмерное время, измеренное в единицах τ_0 — времени жизни возбужденного 3^3S_1 состояния $\tau = t/\tau_0$, δ — безразмерная отстройка лазерной частоты, равная истинной расстройке, умноженной на величину τ_0/\hbar , а безразмерный элемент матрицы возбуждения задается соотношением $W_{M,M_0} = e \langle M | z | M_0 \rangle \mathcal{E} \tau_0 / \hbar$. Этот элемент пропорционален величине $\Omega = e \langle 1 || 1 || 0 \rangle \mathcal{E} \tau_0 / \hbar$ обычно называемой частотой Раби [3], зависящей от величины электрического поля в возбуждающей волне \mathcal{E} и от $\langle 1 || 1 || 0 \rangle$ орбитального приведенного матричного элемента перехода $2^3P_{j_0} - 3^3S_1$ [7].

Что касается начальных условий, то, как было упомянуто выше, мы будем предполагать, что в начальный момент времени уровни $j = 1$ и $j = 2$ состояния 2^3P_j равномерно заселены за счет внешнего источника

$$c_{0,0}(0) = 0; \quad c_{1,m}(0) = \xi_m \frac{\cos \chi}{\sqrt{3}} \quad (m = -1, 0, 1) \quad (13)$$

$$c_{2,m}(0) = \xi_m \frac{\sin \chi}{\sqrt{5}} \quad (m = -2, -1, 0, 1, 2), \quad (14)$$

где $\xi_1 = \xi_2 = \xi_{-2} = \xi_0 = 1$, а $\xi_{-1} = -1$. Величина χ характеризует эффективность заселения уровней; значению $\chi = 0$ соответствует равномерное заселение состояний $3P_1$, тогда как $\chi = \pi/2$ — соответствует аналогичному заселению состояния $3P_2$.

Заметим, что из системы дифференциальных уравнений (11) можно получить интегральное уравнение для величины c_M

$$c_M(\tau) = \sum_{M_0} W_{M,M_0} c_{M_0}(0) \frac{e^{i\tau(\varepsilon_M - \varepsilon_{M_0} + \delta)} - 1}{\varepsilon_M - \varepsilon_{M_0} + \delta} - \sum_{M_0, M_1} W_{M,M_0} W_{M_0, M_1} \left[\frac{-i e^{i\tau(\varepsilon_M - \varepsilon_{M_0} + \delta)}}{\varepsilon_M - \varepsilon_{M_0} + \delta} \int_0^\tau dt_1 c_{M_1}(t_1) e^{it_1(-\varepsilon_{M_0} + \varepsilon_{M_1} + \delta)} - \int_0^\tau dt_1 c_{M_1}(t) e^{i(\varepsilon_M - \varepsilon_{M_1})t_1} \right]. \quad (15)$$

Первое слагаемое правой части последнего равенства пропорционально Ω , тогда как второе — Ω^2 . Кроме того, при больших напряженностях магнитного поля второе слагаемое содержит под знаком интеграла быстро осциллирующие слагаемые. Поэтому при малых значениях частоты Раби или больших значениях напряженности магнитного поля можно написать приближенное решение системы (11) для коэффициента c_M

$$c_M(\tau) = \sum_{M_0} W_{M,M_0} c_{M_0}(0) \frac{e^{i\tau(\varepsilon_M - \varepsilon_{M_0} + \delta)} - 1}{\varepsilon_M - \varepsilon_{M_0} + \delta}, \quad (16)$$

где $c_M(0)$ — набор коэффициентов, получающийся начальных условий (12) с помощью соотношения

$$c_{M_0}(0) = \sum (U^\dagger)_{M_0,j,m} c_{j,m}(0). \quad (17)$$

Нами с помощью программного пакета *Mathematica* были в аналитическом виде получены матрицы, осуществляющие для состояний 2^3P_j и 3^3S_1 преобразование от базиса собственных функций квадрата полного момента и его проекции к базису собственных функций оператора (8). После чего была опять-таки в аналитическом виде получена матрица W_{M,M_0} и по формуле (14) получено приближенное решение системы (12) при больших значениях магнитных полей. После чего выполнялся обратный переход в базис собственных функций квадрата полного момента и его проекции, вычислялись элементы матрицы плотности состояния 3^3S_1

$$\rho_{m,m'} = c_{1,m} c_{1,m'}^* \quad (18)$$

и по формуле (1) получались выражения для заселенности этого состояния ρ_0^0 и его продольного выстраивания ρ_0^2 :

$$\begin{aligned} \rho_0^0(\theta, \chi, \tau) &= \frac{1}{540\delta^2} \sin^2 \frac{\delta\tau}{2} s_0(\theta, \chi), & \rho_0^2(\theta, \chi, \tau) &= \frac{1}{1080\delta^2} \sin^2 \frac{\delta\tau}{2} s_2(\theta, \chi), \\ s_0(\theta, \chi) &= \cos^2 \theta \left[-3\sqrt{2} + 19\sqrt{3} + (3\sqrt{2} + \sqrt{3}) \cos 2\theta + 2 \cos 2\chi \sin \theta \right. \\ &\quad \left. \left((3\sqrt{2} + 6\sqrt{3} + 5\sqrt{6}) \cos \theta + (3\sqrt{2} - 4\sqrt{3}) \sin \theta \right) + (5\sqrt{6} - 3\sqrt{2} - 6\sqrt{3}) \sin 2\theta \right], \\ s_2(\theta, \chi) &= \cos^2 \theta \left[\cos 2\theta (6 + 4\sqrt{6} + (\sqrt{6} - 6) \cos 2\chi) + \right. \\ &\quad \left. 2 (2\sqrt{6} - 3 + (15 + 5\sqrt{3} - 3\sqrt{6}) \sin 2\theta) + \cos 2\chi (6 + 11\sqrt{6} + 2 (5\sqrt{3} - 15 + 3\sqrt{6}) \sin 2\theta) \right]. \end{aligned} \quad (19)$$

Из последних формул видно, что при $\theta = \pi/2$ как заселенность так и продольное выстраивание обращаются в ноль. Кроме того, как нетрудно проверить, $\rho_0^0(\tau)$ и $\rho_0^2(\tau)$ тождественно равны нулю при $\chi = 0$ и $\theta \sim 2, 1856$. Это иллюстрируется на рис. 1, где приведены зависимость функций $s_0(\theta, \chi)$ и $s_2(\theta, \chi)$ (12) при $\chi = \pi/2$ и $\chi = 0$. Отметим, что при $\chi = 0$ эти функции малы в окрестности точки $\theta = \pi/2$, и при $\theta \sim 2, 1856$ обе функции обращаются в ноль. При $\chi = \pi/2$ функции $s_0(\theta, \chi)$ и $s_2(\theta, \chi)$ так же малы, причем вторая из этих функций дважды меняет знак на интервале $0 < \theta < \pi/2$. Отметим, что сказанное выше означает, что при равномерном заселении уровня 3P_1 возможно образование темного состояния при $\theta \sim 2, 1856$, тогда как при $\theta = \pi/2$ темное состояние образуется при любом способе возбуждения.

На рис. 2 представлены кривые, совокупности координат точек которых суть решения уравнения $s_2(\theta, \chi) = 0$, т.е. множество пар точек, в которых происходит обращения сигнала выстраивания. Из рисунка видно, что при всех χ (при любом соотношении между заселенностями уровней 3P_1 и 3P_2) в интервале $0, 2 < \theta < 0, 8$ выстраивание сохраняет знак. Отметим далее, что численное интегрирование системы (11) при больших значениях магнитных полей и малых значениях частот Раби дало результаты, хорошо совпадающие с приведенными на рис. 1 и рис. 2.

На рис. 3 приведена зависимость выстраивания от безразмерного времени, полученная с помощью численного интегрирования системы (11) при $\mathcal{H} = 10^5 Gs$ и $\Omega = 100$ и $\theta = \pi/4$ для нескольких значений $\chi = 0, \pi/4, \pi/3, \pi/2$. Из рисунка видно, что при равномерном заселении уровня 3P_1 ($\chi = 0$) в системе наводится положительное выстраивание, величина которого осциллирует. Далее, увеличение доли уровня 3P_2 в общей заселенности,

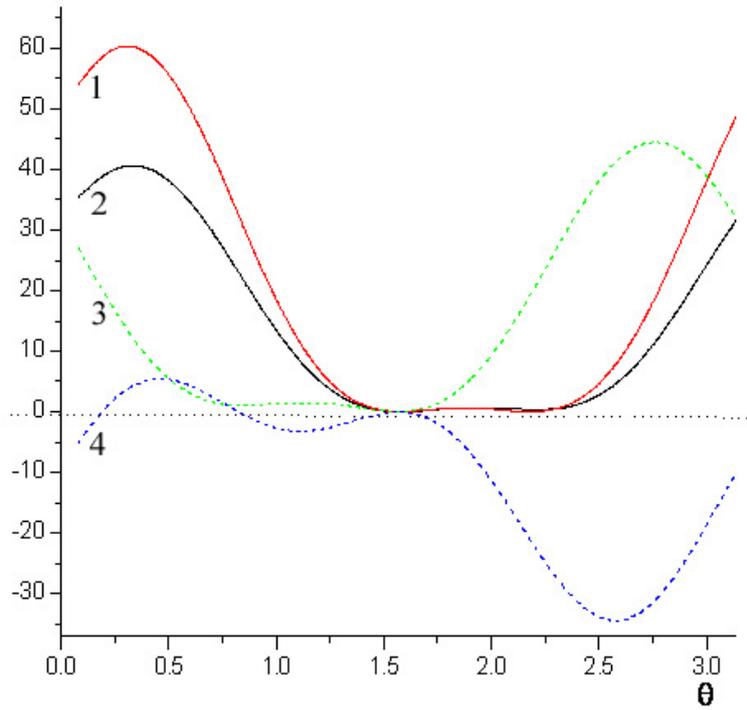


РИС. 1. Зависимость функций $s_0(\theta, \chi)$ и $s_2(\theta, \chi)$ от угла наклона вектора напряженности магнитного поля θ и параметра χ , характеризующего долю заселенностей состояний 3P_1 и 3P_2 общей заселенности. Кривая 1 — $s_0(\theta, 0)$; кривая 2 — $s_2(\theta, 0)$; кривая 3 — $s_0(\theta, \pi/2)$; кривая 4 — $s_2(\theta, \pi/2)$

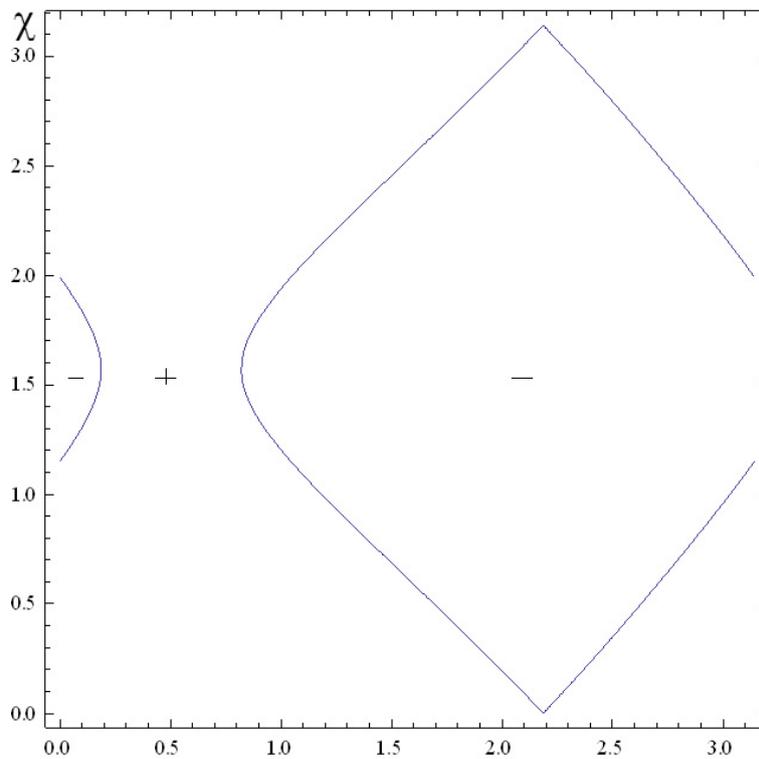


РИС. 2. Кривые $s_2(\theta, \chi) = 0$. Значками + или - обозначен знак функции $s_2(\theta, \chi)$ в соответствующих областях

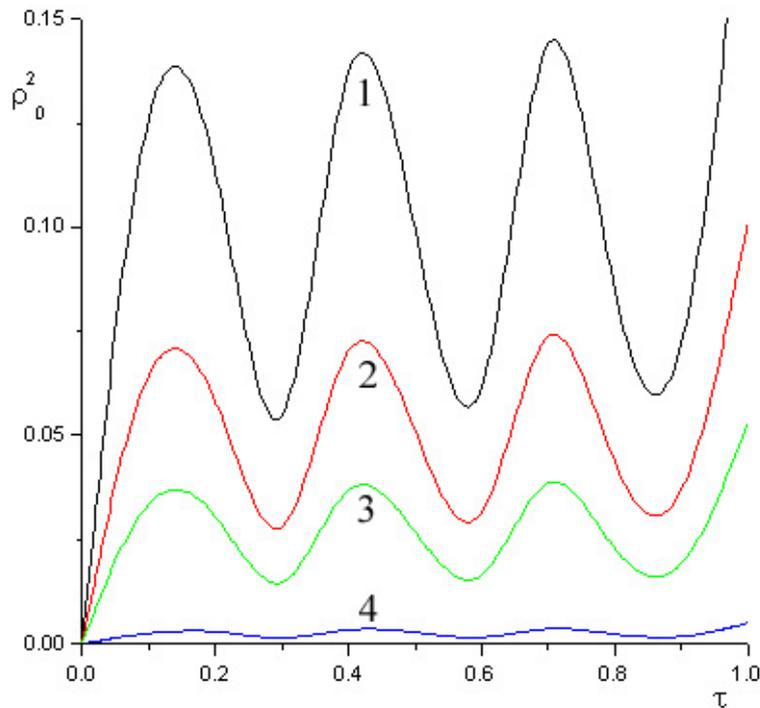


РИС. 3. Зависимость выстраивания $\rho_0^2(\pi/4, \chi, \tau)$ при $\mathcal{H} = 10^5 Gs$ и $\Omega = 100$. Кривые 1–4 соответствуют значениям параметра $\chi = 0, \pi/4, \pi/3, \pi/2$

способствует уменьшению наводимого выстраивания и при $\chi = \pi/2$ (заселяется только уровень 3P_2), наводимое выстраивание практически исчезает.

4. Заключение

В заключении настоящей работы подчеркнем, что образование темного состояния при $\theta = \pi/2$ и $\chi = 0$ $\theta = 2,1856$ происходит только при достаточно сильных внешних магнитных полях и не очень больших значениях частоты Раби Ω . Заметим далее, что в силу отсутствия аксиальной симметрии в процессе возбуждения, в системе, кроме продольного выстраивания будут наводиться поперечное и наклонное выстраивание — $\rho_{\pm 2}^2$ и $\rho_{\pm 1}^2$ соответственно. Эти компоненты тензора выстраивания также зануляются при $\theta = \pi/2$ и в случае равномерного заселения состояния 1P_1 , т.е. при $\chi = 0$ и $\theta \sim 2.1856$. Отметим также, что вопрос об образовании темных состояний при когерентном возбуждении в большой степени зависит от начальных условий (12). В настоящей работе предполагалось, что система обладает симметрией относительно отражения в плоскости $\psi_{j,m} = (-1)^m \psi_{j,-m}$. В других случаях, например, $\xi_i = 1; i = 1, \dots, 9$. заселенность зануляется только при $\cos \theta = \pi/2$.

Работа поддержана ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг. (ГК № 16.740.11.0030).

Литература

- [1] Петрашень А.Г. Деполаризация излучения при когерентном возбуждении // Оптика и спектроскопия. — 2010. — № 6. — С. 894–897.
- [2] Петрашень А.Г. Деполаризация излучения при когерентном возбуждении с учетом расщепленного основного состояния // Оптика и спектроскопия. — 2012. — № 6. — С. 894–897.
- [3] Скалли М.О., Зубайри М.С. Квантовая оптика. — М.: Физматлит, 2003. — 511 с.

- [4] Сазонов С.Б. Поляризация атомов одновременными импульсами электромагнитных полей разных частотных диапазонов // Письма в ЖЭТФ. — 2009. — Т. 90, В. 7. — С. 557–563.
- [5] Радциг Ф.Ф., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов. — Энергоатомиздат, Москва, 1986. — 344 с.
- [6] Kazantsev S.A., Petrashen A.G., Firstova N.M. Impact Spectropolarimetric Sensing. — New York : Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999. — 358 p.
- [7] Юцис А.П., Бандзайтис А.А. Теория момента количества движения в квантовой механики. — Вильнюс, 1965. — 462 с.

**POLARIZATION PHENOMENA IN COHERENT EXCITATION
IN THE PRESENCE OF A STRONG MAGNETIC FIELD**

A.G. Petrashen , N.V. Sytenko

The coherence excitation of the atomic states in the presence of strong magnetic field can lead to the appearance of the dark states.

Key words: coherent excitation, polarization of radiation, dark state.

A.G. Petrashen – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, Doctor of Science, Professor, apetrashen@mail.ru

N.V. Sytenko – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia.

УДК 539.3539.4

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛА МОРЗЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ЗАВИСИМОСТИ ОТКОЛЬНОЙ ПРОЧНОСТИ МЕТАЛЛОВ ОТ СКОРОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ

П. В. Ткачев¹, А. М. Кривцов^{1,2}

¹Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

²Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

pavel@paveltkachev.ru, akrivtsov@bk.ru

PACS 62.20.D-, 81.40.Jj

В работе производится сравнение результатов компьютерного моделирования откольного разрушения с натурным экспериментом. Моделирование проводится методом динамики частиц, взаимодействие описывается трехпараметрическим парным потенциалом Морзе. Получены зависимости параметров откольного разрушения от безразмерного параметра κ , характеризующего ширину потенциальной ямы. Найдены значения параметра κ , позволяющие описать результаты натуральных экспериментов для различных металлов.

Ключевые слова: метод динамики частиц, откольное разрушение, потенциал Морзе.

1. Введение

Метод динамики частиц (молекулярной динамики) является перспективным подходом к моделированию откольного разрушения [1–5]. При моделировании материал представляется в виде совокупности взаимодействующих частиц (атомов), движущихся согласно классическим уравнениям динамики. Это позволяет, с одной стороны, учитывать особенности поведения вещества на микроуровне, а с другой стороны, при достаточно большом числе частиц, он может использоваться для верификации и тестирования континуальных моделей среды [1–8]. В классической молекулярной динамике частицы представляют собой атомы вещества, в методе динамики частиц они могут связываться и с другими структурными элементами (например, зёрнами материала) или использоваться как своеобразные конечные элементы — дискретные носители свойств среды.

Для тестирования аналитических и численных моделей высокоскоростного разрушения твердых тел эффективно могут использоваться результаты экспериментов по откольному разрушению пластин, проведенные в широком диапазоне скоростей деформации [9]. Характерной особенностью подобных экспериментов является возможность создавать в материалах чрезвычайно высокие напряжения при простейшем одноосном деформировании.

2. Постановка задачи

Известно, что откольная прочность материалов возрастает с увеличением скорости деформирования [9]. Ранее [5] данный эффект был исследован методом динамики частиц с использованием двухпараметрического парного потенциала Леннарда–Джонса

$$\Pi(r) = D \left[\left(\frac{a}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{a}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где D — энергия связи, a — равновесное расстояние между частицами, характеризующее длину связи.

Было показано, что использование этого потенциала для компьютерного материала обнаруживает свойства, близкие к свойствам реальных материалов. Полученная в результате моделирования зависимость прочности от скорости деформирования согласуется с данными, полученными из натуральных экспериментов [5]. Однако наличие только двух параметров в потенциале взаимодействия (1) не позволяет влиять на наклон линии тренда. Чтобы снять это ограничение в данной работе для построения компьютерного материала был применен трехпараметрический потенциал Морзе

$$\Pi(r) = D \left[e^{-2\alpha(r-a)} - 2e^{-\alpha(r-a)} \right], \quad (2)$$

где D — энергия связи, a — равновесное расстояние между частицами, характеризующее длину связи, α — дополнительный, третий параметр потенциала Морзе, имеющий размерность обратной длины. Благодаря тому, что потенциал (2) является трехпараметрическим, он имеет один безразмерный параметр

$$\kappa = \alpha a \quad (3)$$

характеризующий ширину потенциальной ямы (увеличение κ приводит к пропорциональному сжатию зависимости $\Pi(r)$ вдоль оси абсцисс, уменьшение — к растяжению). Все безразмерные параметры, вычисленные для потенциала Морзе, могут зависеть только от κ .

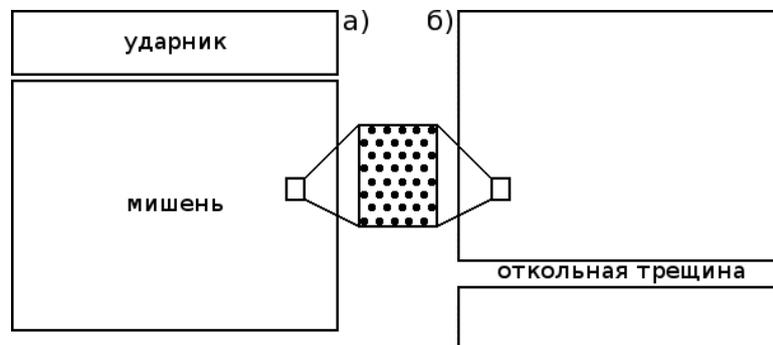


РИС. 1. Схема компьютерного эксперимента: a — начальное состояние образца, b — образец после откола

Компьютерная модель эксперимента изображена на рис. 1. Имеются два прямоугольника, заполненных одинаковыми частицами — ударник и мишень (рассматривается двухмерная постановка задачи). Частицы образуют плотноупакованную треугольную кристаллическую решетку, ориентированную таким образом, что одна из сторон треугольников параллельна линии, разделяющей ударник и мишень. Численное решение задачи осуществляется интегрированием уравнений движения частиц

$$M\ddot{r}_k = \sum_{n=1}^N \frac{f(|r_k - r_n|)}{|r_k - r_n|} (r_k - r_n), \quad (4)$$

где r_k — радиус-вектор k -й частицы, M — масса частицы, N — общее число частиц, $f(r) = -\Pi'(r)$ — сила взаимодействия между частицами. В начальный момент времени

частицы, формирующие мишень, неподвижны, а частицы, образующие ударник, движутся в направлении мишени (далее — вертикальное направление) с заданной скоростью, равной для всех частиц. В горизонтальном направлении используются периодические граничные условия, в вертикальном — свободные. Подробнее методика моделирования изложена в работах [3, 8].

Схема компьютерного эксперимента: рис. 1а — начальное состояние образца, рис. 1б — образец после откола. Если скорость ударника достаточно велика, то в результате столкновения волн разряжения, отраженных от свободных поверхностей образца, в мишени образуется откольная трещина, приводящая к отделению фрагмента (откольной пластины), имеющего размеры, приблизительно повторяющие размеры ударника.

Изменение толщины ударника позволяет получить ударные импульсы разной длительности и тем самым изменять скорость деформирования. Путем многократных компьютерных экспериментов для каждой толщины ударника определяется пороговое значение его скорости, приводящей к отколу — откольная скорость v_* . В качестве масштаба скорости удобно выбрать скорость диссоциации

$$v_d = \sqrt{\frac{2D}{M}}, \quad (5)$$

представляющую собой минимальную скорость, которую надо сообщить частице массы M , находящейся в равновесии в потенциальном поле (2), чтобы она могла уйти на бесконечность.

В качестве микроскопического масштаба времени выбран период колебаний массы M под действием линейной силы с жесткостью C

$$C = \Pi''(a), \quad T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{M}{C}}, \quad (6)$$

шаг интегрирования взят $0,01T_0$. Время расчета составило $2,5t_s$, где t_s — время прохождения волной расстояния, равного суммарной толщине ударника и мишени [3]. Расчетные параметры приведены в таблице 1.

ТАБЛИЦА 1. Расчетные параметры

Параметр	Значение
Приблизительное число частиц N	10000
Девияция скоростей частиц Δv_0	0
Радиус обрезания потенциала a_{cut}	$2,1a$
Шаг интегрирования Δt	$0,01T_0$
Время расчета t_{max}	$2,5t_s$

3. Результаты компьютерного моделирования

Моделирование проводилось для значений κ в интервале от 5 до 10. Все основные расчеты были проведены для образца, содержащего 10^4 частиц. Тестовые компьютерные эксперименты, проведенные с использованием 10^5 частиц, показали, что увеличение числа частиц приводит лишь к незначительным изменениям в результатах эксперимента. Для κ

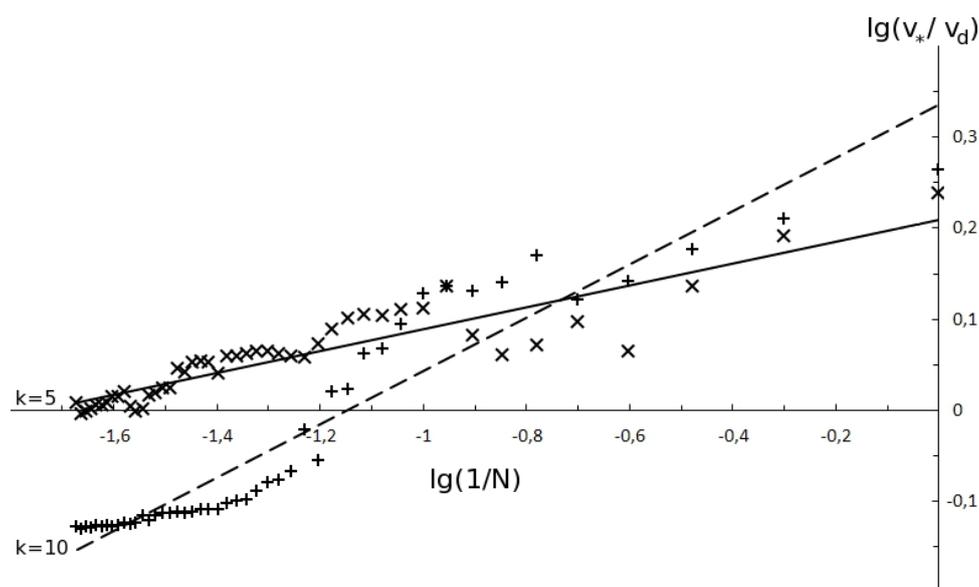


РИС. 2. Зависимость относительной откольной скорости от обратной толщины ударника при разных значениях κ (компьютерное моделирование). Знаками «крест» изображены результаты при $\kappa = 5$, сплошной линией изображена соответствующая им линия тренда. Знаками «плюс» изображены результаты при $\kappa = 10$, пунктирной линией изображена соответствующая им линия тренда

равного 5 и 10 на рис. 2 показана зависимость логарифма безразмерной откольной скорости v_*/v_d от логарифма обратной толщины ударника $1/N$ (N — число слоев в ударнике).

Полученная зависимость может быть аппроксимирована соотношением

$$\frac{v_*}{v_d} = B \left(\frac{1}{N} \right)^m, \quad (7)$$

где B и m — безразмерные коэффициенты. На рис. 3 приведены полученные значения этих коэффициентов для разных κ . Найденные значения позволяют получить следующие эмпирические зависимости коэффициентов от κ :

$$m = -0,0061\kappa^2 + 0,13\kappa - 0,36, \quad B = -0,068\kappa + 2,1, \quad (8)$$

данные зависимости (квадратичная для m и линейная для B) описывают результаты расчетов с погрешностью менее 1 %.

При $\kappa = 6$ потенциалы Леннарда–Джонса и Морзе близки, что также подтверждается совпадением параметров m и B полученных для потенциала Леннарда–Джонса в работе [5] ($m = 0,16$ и $B = 1,7$) с результатами данного моделирования ($m = 0,17$ и $B = 1,7$).

4. Сравнение компьютерного моделирования с натурными экспериментами

Сравним полученные результаты с экспериментальными зависимостями откольной прочности от скорости деформирования, представленными в монографии [9]. В качестве величины, характеризующей временную зависимость откольной прочности σ , используется скорость деформирования в разгрузочной части падающего импульса $\dot{\epsilon} = \dot{V}/V_0$, где V — удельный объем среды. Экспериментальные зависимости могут быть аппроксимированы

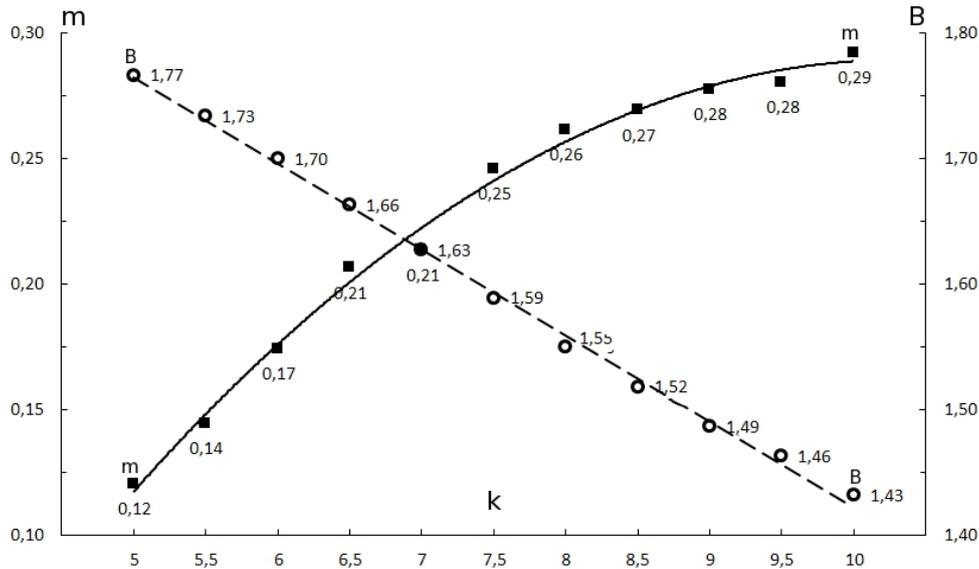


РИС. 3. Значения параметром m и B в зависимости от κ . Линиями проведены соответствующие линии тренда

соотношением [9]

$$\sigma = A \left(\frac{\dot{V}}{V_0} \right)^m, \quad (9)$$

где A — размерный коэффициент, m — безразмерный показатель степени.

Предположение, что откольная скорость v_* пропорциональна откольной прочности σ , а обратная толщина ударника $1/N$ пропорциональна скорости деформирования \dot{V}/V_0 позволяет описать результаты компьютерного эксперимента формулой (5). Причем показатель степени m должен быть одинаков в зависимостях (4) и (5). В таблице 2 представлены сравнительные значения показателя m для компьютерного и реальных материалов [9].

ТАБЛИЦА 2. Значения показателя m , полученные из натуральных экспериментов для различных металлов, и соответствующие им параметры κ для компьютерного материала

Материал	m	κ
Сталь нержавеющая X18H10T	0,11	4,9
Титан высокочистый	0,19	6,5
Медь	0,20	6,6
Алюминий Amr6M	0,21	7,0

В работе [5] для компьютерного материала, описываемого потенциалом Леннарда–Джонса (1), было получено значение параметра $m = 0,16$, находящееся между значениями для нержавеющей стали и высокочистым титаном. Наличие только двух параметров — равновесного расстояния a и энергии связи D , не позволяет получить другие значения m для потенциала Леннарда–Джонса. Потенциал Морзе (2) содержит третий параметр κ , что позволило получить различные значения параметра m , в том числе соответствующие реальным материалам (таблица 2).

5. Выводы

В работе установлена зависимость параметров m и B (рис. 3), характеризующих откольное разрушение, от κ — безразмерного параметра потенциала Морзе. С увеличением κ линейно уменьшается значение параметра B , параметр m увеличивает свое значение по квадратичному закону. Полученные зависимости позволяют подобрать значения параметров потенциала взаимодействия для описания экспериментальной зависимости откольной прочности от скорости деформирования для ряда металлов.

Литература

- [1] Holian B.L. Atomistic Computer-Simulations of Shock Waves // Shock Waves. — 1995. — V. 5, № 3. — P 149–157.
- [2] Krivtsov A. M. Relation between Spall Strength and Mesoparticle Velocity Dispersion // International Journal of Impact Engineering. — 1999. — V. 23. — P. 477–487.
- [3] Кривцов А. М. Описание пластических эффектов при молекулярно-динамическом моделировании откольного разрушения // Физика твердого тела. — 2004. — Т. 46, В. 6. — С. 1025–1030.
- [4] Кривцов А. М. Деформирование и разрушение твердых тел с микроструктурой. — М.: Физматлит, 2007. — 304 с.
- [5] Индейцев Д. А., Кривцов А. М., Ткачев П. В. Исследование методом динамики частиц взаимосвязи между откольной прочностью и скоростью деформирования твердых тел // Доклады Академии Наук. — 2006. — Т. 407, № 3. — С. 341–343.
- [6] Abraham F. F., Walkup R., Gao H., Duchaineau M., De La Rubia T. D., Seager M. Simulating materials failure by using up to one billion atoms and the world's fastest computer: Work-hardening // Proceedings of National Academy of Sciences (USA). — 2002. — V. 99, № 9. — P. 5783–5787.
- [7] Головнева Е. И., Головнев И. Ф., Фомин В. М. Молекулярно-динамический анализ динамического разрушения наноструктур // Физическая Мезомеханика. — 2003. — Т. 6, В. 2. — С. 37–46.
- [8] Кривцов А. М., Мясников В. П. Моделирование методом динамики частиц изменения внутренней структуры и напряженного состояния в материале при сильном термическом воздействии // Известия РАН. Механика твердого тела. — 2005. — № 1. — С. 87–102.
- [9] Канель Г. И., Разоренов С. В., Уткин А. В., Фортов В. Е. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. — М.: Янус-К, 1996. — 406 с.

DESCRIPTION OF THE DEPENDENCE BETWEEN THE SPALL STRENGTH AND STRAIN RATE FOR METALS USING MORSE POTENTIAL

P.V. Tkachev, A.M. Krivtsov

Comparison of the computer simulation of spall fracture and real experiments is presented. Simulation using particle dynamic method with Morse potential is carried out. The dependences of the spall fracture parameters on the dimensionless parameter k which characterize the width of the potential well is obtained. The values of the parameter k that allow one to describe the results of real experiments for some metals are presented.

Key words: particle dynamic method, spall fracture, Morse potential.

Pavel Tkachev – Saint Petersburg State Polytechnical University, Saint Petersburg, Russia, Postgraduate, pavel@paveltkachev.ru

Anton Krivtsov – Saint Petersburg State Polytechnical University, Saint Petersburg, Russia, Head of Department “Analytical mechanics”, Doctor of Science, Professor, akrivtsov@bk.ru

УДК 535.016

МЕТОД «МНИМОЙ ГРАНИЦЫ» В ИССЛЕДОВАНИИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УПОРЯДОЧЕННЫХ НАНОСТРУКТУР

А. С. Шалин^{1,2}, А. С. Кадочкин²

¹Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова
РАН, Ульяновск, Россия

²Ульяновский государственный университет, Ульяновск, Россия
shalin_a@rambler.ru

PACS 78.66.Sq, 78.67.Bf, 78.67.Pt, 42.25.Bs

Исследованы оптические свойства пространственно упорядоченных нанокомпозитов, состоящих из сферических диэлектрических наночастиц. Представлено аналитическое решение, позволяющее использовать формулы Эйри (метод «мнимой границы») для описания взаимодействия света с упорядоченным нанокомпозитом без усреднения оптических постоянных по объёму. Показано хорошее согласие полученных результатов с точным численным расчетом.

Ключевые слова: метаматериал, наночастица, формулы Эйри, мнимая граница.

1. Введение

Большое внимание привлекает в последнее время исследование оптических свойств искусственных материалов, состоящих из различного рода наноразмерных объектов, введённых в некую матрицу, и получивших в литературе название «метаматериалы» [1–4]. Указанный интерес обусловлен возможностью достижения ряда необычных эффектов, обусловленных композиционной структурой среды, а также спецификой рассеяния света наночастицами. Действительно, за счет варьирования материальных и геометрических параметров системы достигается, например, возможность получения сред с гигантским, сверхмалым либо отрицательным показателем преломления [1,5,6], а также показателем преломления, реальная часть которого близка к единице [7].

Для теоретического описания указанных структур в работах [8,9] применяется обобщённая теория Ми. Хотя решение, предложенное Ми [10], получено для дифракции на одной сфере, оно может быть распространено и на системы из любого количества взаимодействующих частиц, путем введения формализма $3j$ -символов и символов Клебша-Гордана, позволяющих учесть многократность рассеяния света на нанокластерах [8]. Однако, использование данного подхода не всегда целесообразно. Действительно, взаимодействие частиц является весьма дальнедействующим и требует учета весьма большого количества взаимно влияющих элементов. Вследствие этого, точное решение задачи указанным методом возможно лишь численно и требует больших затрат времени. Подобные же затруднения имеет место в случае применения иных методов, использующих прямое решение уравнений Максвелла, как то: метод конечных элементов (FEM) [11], метод конечных временных разностей (FDTD) [12,13], метод связанных диполей (CDA) и пр.

В данной работе нами предлагается аналитический подход к описанию оптических свойств упорядоченных нанокомпозитов, позволяющий представить агрегат из наночастиц

произвольной толщины в виде математической бесконечно тонкой границы раздела, обладающей нефренелевскими коэффициентами отражения и пропускания. При этом, для описания оптических свойств системы, становится возможным использовать простые соотношения Эйри для нескольких границ раздела, одна из которых является «мнимой» и характеризует «сжатый» наноагрегат.

2. Основные уравнения

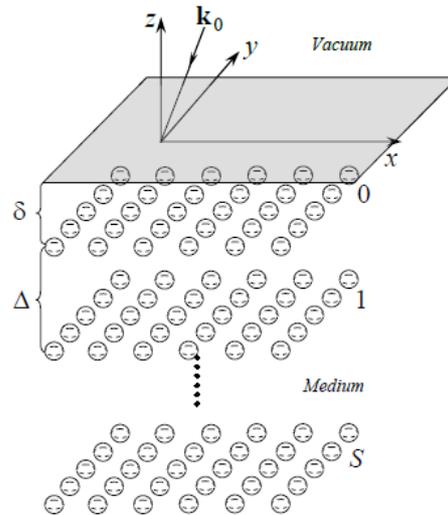


Рис. 1. Геометрия системы. Композит состоит из $S + 1$ слоёв с расстоянием Δ между ними. Расстояние между поверхностью среды и плоскостью, проходящей через центры наночастиц нулевого слоя - δ

Рассмотрим структуру, показанную на рис. 1 и воспользуемся методом интегральных уравнений [14–16]. Поле, создаваемое композитной средой в каждой точке пространства, может быть записано в следующем общем виде:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_I(\mathbf{r}, t) + \int_V \text{rot rot} \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r}', t - R/c)}{R} dV' + \frac{3}{4\pi} \sum_{j=1}^J \int_{V_j} \text{rot rot} \frac{\tilde{\epsilon}_j(\mathbf{r}'_j) - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon}_j(\mathbf{r}'_j) + 2\tilde{\epsilon}_m} \frac{\mathbf{E}_{j \text{ eff}}(\mathbf{r}'_j, t - R_j/c)}{R_j} dV'_j, \quad (1)$$

где $\mathbf{E}_I(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{0I} \exp(i\mathbf{k}_0\mathbf{r} - i\omega t)$ – внешняя волна в точке наблюдения \mathbf{r} , \mathbf{k}_0 – волновой вектор. Первый интеграл в правой части определяет поле, создаваемое средой-матрицей с поляризацией \mathbf{P} , пропорциональной падающему на поверхность среды полю, и диэлектрической проницаемостью $\tilde{\epsilon}_m$. При этом $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ – расстояние от точки интегрирования \mathbf{r}' , расположенной внутри среды, до точки наблюдения, V – объем среды, c – скорость света в вакууме, аргумент $(t - R/c)$ характеризует запаздывание соответствующей величины. Третий член в (1) определяет поле, создаваемое J взаимодействующими наночастицами с комплексной диэлектрической проницаемостью $\tilde{\epsilon}_j(\mathbf{r}'_j)$ и объемом V_j . При этом $R_j = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'_j|$, \mathbf{r}'_j – точка интегрирования внутри j -й наночастицы относительно начала координат. Поле $\mathbf{E}_{j \text{ eff}}$, фигурирующее в выражении (1), представляет собой волну, действующую на каждую точку внутри j -й наночастицы с учетом полей, переизлученных атомами всех наночастиц. Назовем поле $\mathbf{E}_{j \text{ eff}}$ эффективным. При этом $\mathbf{E}_{j \text{ eff}}$ имеет две составляющие: внешнюю (или действующую со стороны окружения) и внутреннюю,

определяющую взаимодействие атомов внутри самой наночастицы и отвечающую за формирование диэлектрической проницаемости среды [17]. Учет внутреннего поля приводит к разделению уравнения (1) на локальное и нелокальное; при этом первое дает известную формулу Лорентц — Лоренца. Поставленная граничная задача сводится, таким образом, к поиску эффективных полей, действующих на каждую наночастицу со стороны ее окружения (обозначим их $\mathbf{E}'_{j\text{ eff}}$).

Рассмотрим композит из одинаковых однородных нанокластеров ($\tilde{\epsilon}_j(\mathbf{r}) = \tilde{\epsilon}$), бесконечно протяженный в плоскости xy , внедренный в полубесконечную среду. Воспользуемся приближением длинных волн [18]:

$$k_0 a, k_0 \operatorname{Re}(n) a, k_0 \operatorname{Im}(n) a \ll 1, \quad (2)$$

где $n = \sqrt{\tilde{\epsilon}}$, означающими, что напряженности \mathbf{E}_I и $\mathbf{E}'_{j\text{ eff}}$ однородны во всем объеме сферической частицы радиуса a . При этом ограничимся случаем, когда вектор поляризации частиц и среды является линейной функцией напряженности поля. Помещая начало координат на поверхность среды-матрицы, а точку наблюдения в центр i -й частицы, имеющий радиус-вектор \mathbf{r}_i (см. рис. 1), запишем эффективное поле:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}'_{i\text{ eff}}(\mathbf{r}_i, t) = & \frac{3}{4\pi} \frac{\tilde{\epsilon} - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon} + 2\tilde{\epsilon}_m} \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^{\infty} \operatorname{rotrot} \int_{V_j} \frac{\mathbf{E}'_{j\text{ eff}}(\mathbf{r}'_j, t - |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_j|/(c/\tilde{n}_m))}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'_j|} dV'_j + \\ & + \left[\hat{R}_{21} \mathbf{E}_m(0, t) + \hat{T}_{12} \mathbf{E}_I(0, t) \right] \left(t - \frac{(\mathbf{k}_0 \mathbf{r}_i) \tilde{n}_m}{k_0 c} \right), \end{aligned} \quad (3)$$

где $\tilde{n}_m = \sqrt{\tilde{\epsilon}_m}$, первый член в правой части представляет собой суперпозицию полей, создаваемых наночастицами ансамбля в центре i -й. Второе слагаемое определяет полное поле (с учетом поля, излученного самим слоем и отраженного от границы раздела среда-вакуум), падающее на i -ю частицу извне; \hat{T} , \hat{R} — тензоры френелевских коэффициентов пропускания и отражения границы раздела, а порядок индексов показывает направление падения исходной волны («12» — из вакуума в среду, «21» — из среды в вакуум); \mathbf{E}_m — падающее на границу эффективное поле, аргумент $\left(t - \frac{(\mathbf{k}_0 \mathbf{r}_i) \tilde{n}_m}{k_0 c} \right)$ характеризует запаздывание на время прохождения волной расстояния от начала координат до центра i -й наночастицы. Выражение для \mathbf{E}_m примет следующий вид:

$$\mathbf{E}_m(0, t) = \frac{3}{4\pi} \frac{\tilde{\epsilon} - \tilde{\epsilon}_m}{\tilde{\epsilon} + 2\tilde{\epsilon}_m} \sum_{j=1}^{\infty} \operatorname{rotrot} \int_{V_j} \frac{\mathbf{E}'_{j\text{ eff}}(\mathbf{r}'_j, t - |\mathbf{r}'_j|/(c/\tilde{n}_m))}{|\mathbf{r}'_j|} dV'_j. \quad (4)$$

Решая в общем виде систему из уравнений (3)–(4), получим значения эффективных полей в центре каждой из наночастиц, а также эффективного поля, падающего из среды на границу раздела. Поле, отраженное от композита, примет вид согласно (1)–(4):

$$\mathbf{E}_r(\mathbf{R}, t) = \hat{R}_{12} \mathbf{E}_I(0, t) \exp(i\mathbf{k}_0 \mathbf{R}) + \hat{T}_{21} [\mathbf{E}_m(0, t)] \left(t - \frac{(\mathbf{k}_0 \mathbf{R})}{k_0 c} \right), \quad (5)$$

где \mathbf{R} — радиус-вектор точки наблюдения, первый член в правой части характеризует френелевское отражение от чистой (в отсутствие наночастиц) среды, а второй — вклад нанокompозита в отраженную волну. При этом учтено, что \mathbf{E}_m имеет сложную структуру, отличную от плоской волны и, соответственно, запаздывание на время $(\mathbf{k}_0 \mathbf{R})/k_0 c$ будет характеризоваться изменением и фазы, и амплитуды поля.

3. Метод «мнимой границы»

Рассмотрим поле, создаваемое j -й наночастицей, расположенной в вакууме, в некоторой точке наблюдения \mathbf{R} вне ее объема. Интеграл, отвечающий соответствующей напряженности в (1), может быть легко вычислен [14–16]. В результате получено следующее соотношение:

$$\mathbf{E}_{j\ sca}(\mathbf{R}, t) = \alpha_p \hat{f}_j(R) \mathbf{E}'_{j\ eff}(\mathbf{r}_j, t), \quad (6)$$

где введены обозначения:

$$\begin{aligned} f_j^{\parallel}(R) &= \exp(ik_0 R) \left(\frac{2}{R^3} - \frac{2ik_0}{R^2} \right), \\ f_j^{\perp}(R) &= \exp(ik_0 R) \left(-\frac{1}{R^3} + \frac{ik_0}{R^2} + \frac{k_0^2}{R} \right), \quad \alpha_p = a^3 \frac{\tilde{\varepsilon}-1}{\tilde{\varepsilon}+2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Очевидно, что если окружающая частицу среда не является вакуумом, величины $\tilde{\varepsilon}$ и n в (6) — относительные, а не абсолютные, а также необходима замена $k_0 \rightarrow k_0 \tilde{n}_m$.

Преобразовывая интегральные слагаемые в (3), (4) в соответствии с (6)–(7), получим следующую систему уравнений для полей:

$$\mathbf{E}'_{i\ eff}(\mathbf{r}_i, t) = \alpha_p \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^{\infty} \hat{f}_j(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \mathbf{E}'_{j\ eff}(\mathbf{r}_j, t) + \left[\hat{R}_{21} \mathbf{E}_m(0, t) + \hat{T}_{12} \mathbf{E}_I(0, t) \right] \left(t - \frac{(\mathbf{k}_0 \mathbf{r}_i) \tilde{n}_m}{k_0 c} \right), \quad (8)$$

$$\mathbf{E}_m(0, t) = \alpha_p \sum_{j=1}^{\infty} \hat{f}_j(|\mathbf{r}_j|) \mathbf{E}'_{j\ eff}(\mathbf{r}_j, t). \quad (9)$$

Прямое вычисление $\mathbf{E}'_{i\ eff}$ из системы уравнений (6)–(9) не представляется возможным, поскольку, ввиду наличия в (7) членов, пропорциональных $1/R$, взаимное поляризующее влияние частиц является дальнедействующим [18,19]. В связи с этим, предлагается использовать метод послойного расчета полей в нанокompозите, заключающийся в разделении конечного по толщине агрегата на $S+1$ взаимодействующих монослоев [15] (см. рис. 1).

Расположим систему координат таким образом, чтобы центр рассматриваемой i -й наночастицы имел координаты $\boldsymbol{\delta} + \eta \boldsymbol{\Delta} = (0, 0, -\delta - \eta \Delta)$, где δ — расстояние от поверхности до плоскости, проходящей через центры наночастиц первого слоя, Δ — расстояние между слоями (рис. 1). При этом система уравнений (8)–(9) примет вид:

$$\mathbf{E}'_{\eta} = \alpha_p \mathbf{E}'_{\eta} \hat{A}_{p\eta} + \sum_{\substack{k=0, \\ k \neq \eta}}^S \alpha_p \mathbf{E}'_k \hat{C}_p^{\pm}((\eta - k) \Delta) + \left[\hat{R}_{21} \mathbf{E}_m(0, t) + \hat{T}_{12} \mathbf{E}_I(0, t) \right] \left(t - \frac{\mathbf{k}_0(\boldsymbol{\delta} + \eta \boldsymbol{\Delta}) \tilde{n}_m}{k_0 c} \right), \quad (10)$$

$$\mathbf{E}_m(0, t) = \alpha_p \sum_{k=0}^S \mathbf{E}'_k \hat{C}_p^+(-\delta - k \Delta), \quad (11)$$

где индексы k , η соответствуют номеру слоя. Первому слою присвоен номер 0, а также учтено, что, так как все кластеры в пределах одного слоя находятся в равных условиях, выполняется равенство: $|\mathbf{E}'_{i\ eff}| = |\mathbf{E}'_{j\ eff}| = |\mathbf{E}'_{\eta}|$. Разность фаз $\mathbf{E}'_{i\ eff}$ и $\mathbf{E}'_{j\ eff}$ учтем в соответствии с принципом трансляционной симметрии [20,21], согласно которому напряженность поля, падающего на слой из наночастиц, удовлетворяет условию:

$$\mathbf{E}_{inc}(\mathbf{r}_j) = \mathbf{E}_{inc}(0) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_j),$$

где $j = 1, 2, \dots, \infty$, а вектор $\mathbf{q} = (q_x, q_y, 0)$, где $q_x = k_0 \sin \theta_I \cos \phi$, $q_y = k_0 \sin \theta_I \sin \phi$, θ_I – угол падения, ϕ – угол между координатной осью x и плоскостью падения.

В выражениях (10)–(11) введены следующие обозначения:

$$\hat{A}_{p\eta} = \sum_{\substack{j=1, \\ j \neq i}}^{\infty} \hat{f}_j (|\mathbf{r}_{j\eta} - \boldsymbol{\delta} - \eta \boldsymbol{\Delta}|) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_{j\eta}) \quad (12)$$

– решеточная сумма, описывающая поле, создаваемое наночастицами η -го слоя в центре принадлежащей ему i -й частицы; $\mathbf{r}_{j\eta}$ – радиус-вектор j -й частицы η -го слоя,

$$\hat{C}_p^{\pm}((\eta - k) \boldsymbol{\Delta}) = \sum_{j=1}^{\infty} \hat{f}_j (|\boldsymbol{\delta} + \eta \boldsymbol{\Delta} - \mathbf{r}_{jk}|) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_{jk}) \quad (13)$$

– решеточная сумма, описывающая поле, создаваемое k -м слоем в i -й частице η -го слоя. При этом \hat{C}_p^+ имеет место при $k > \eta$ (поле излучается в положительном направлении оси z , аргумент $\hat{C}_p^{\pm}((\eta - k) \boldsymbol{\Delta})$ – положительный вектор), а \hat{C}_p^- – при $k < \eta$ (поле излучается в отрицательном направлении оси z , аргумент $\hat{C}_p^{\pm}((\eta - k) \boldsymbol{\Delta})$ – отрицательный вектор). Вычисление решеточных сумм вида (12) и (13) проделано нами ранее [14–16] и здесь приводиться не будет. Отметим, что учет ненулевых затухающих гармоник в сумме \hat{C}_p^{\pm} необходим лишь в случае больших значений постоянных решетки, малых радиусов частиц либо больших длин волн [14–16], поэтому можно записать следующее выражение для \hat{C}_p^{\pm} :

$$\hat{C}_p^{\pm}(\mathbf{r}) = C_n \exp(\mp i\mathbf{k}_0 \mathbf{r} \tilde{n}_m), \quad C_n = \frac{\mathbf{E}_I}{|\mathbf{E}_I|} \cdot \frac{2\pi (ik_0 \tilde{n}_m)^2}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2| (ik_{0z} \tilde{n}_m)}, \quad (14)$$

где k_{0z} – z -компонента волнового вектора, $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ – направляющие векторы решетки слоя. С учетом (14) выражение (5) легко привести к виду:

$$\hat{r} = \frac{\mathbf{E}_r(0, t)}{\mathbf{E}_I(0, t)} = \frac{\hat{R}_{12} + \hat{R}_{nc} \exp\{2i\tilde{n}_m(\mathbf{k}_0 \boldsymbol{\delta})\}}{1 - \hat{R}_{21} \hat{R}_{nc} \exp\{2i\tilde{n}_m(\mathbf{k}_0 \boldsymbol{\delta})\}}, \quad (15)$$

что в точности соответствует виду коэффициента отражения Эйри для пленки, расположенной на поверхности подстилающей среды, причем

$$\hat{R}_{nc} = \alpha_p \sum_{k=0}^S C_n \exp(i\mathbf{k}_0(k\boldsymbol{\Delta}) \tilde{n}_m) \frac{\mathbf{E}'_{knc}}{\mathbf{E}_I(0, t)}$$

– тензор нефренелевских коэффициентов отражения ансамбля наночастиц, равный отношению напряженности поля, создаваемого им на своей верхней границе, к напряженности поля падающей волны. Следует отметить, что \mathbf{E}'_{knc} – напряженность эффективного поля в k -м слое в отсутствие границы раздела, которая определяется решением укороченной системы уравнений (10)–(11):

$$\mathbf{E}'_{\eta nc} = \mathbf{E}_I(0, t) + \alpha_p \mathbf{E}'_{\eta nc} \hat{A}_{p\eta} + \sum_{\substack{k=0, \\ k \neq \eta}}^S \alpha_p \mathbf{E}'_{knc} \hat{C}_p^{\pm}((\eta - k) \boldsymbol{\Delta}), \quad (16)$$

Аналогично записывается коэффициент пропускания системы, описывающий полное поле, прошедшее в среду-матрицу:

$$\hat{t} = \frac{\mathbf{E}_t(\boldsymbol{\delta} + S\boldsymbol{\Delta}, t)}{\mathbf{E}_I(0, t)} = \frac{\hat{T}_{12}\hat{T}_{nc} \exp\{i\tilde{n}_m(\mathbf{k}_0\boldsymbol{\delta})\}}{1 - \hat{R}_{21}\hat{R}_{nc} \exp\{2i\tilde{n}_m(\mathbf{k}_0\boldsymbol{\delta})\}}, \quad (17)$$

где тензор нефренелевских коэффициентов пропускания наноагрегата

$$\hat{T}_{nc} = \exp\{iS(\mathbf{k}_0\boldsymbol{\Delta})\} + \hat{R}_{nc}$$

равен отношению напряженности поля, созданного агрегатом наночастиц на своей нижней границе, к напряженности падающего поля.

Таким образом, упорядоченный наноагрегат, внедренный в среду-носитель, может быть трактован как некая мнимая граница раздела двух сред, бесконечно тонкая и обладающая сложными нефренелевскими коэффициентами отражения и пропускания. Другими словами, рассматриваемая система может быть представлена в виде пленки, толщиной δ (расстояние от поверхности среды-матрицы до мнимой границы), расположенной на поверхности полубесконечной подстилающей среды, хотя в действительности и пленка, и подложка состоят из одного и того же материала и, соответственно, обладают одинаковым показателем преломления. Следует отметить, что ранее [22] предпринимались попытки трактовать слой наночастиц (либо упорядоченный агрегат из нескольких слоев) как пленку конечной толщины с неким эффективным показателем преломления. Однако, ввиду отсутствия четких границ слоя, которые можно было бы считать границами данной пленки, толщина последней определяется в различных источниках по-разному. Данное затруднение легко понять, если представить монослой не из сферических частиц, а из неких мицеллярных нанообразований, представляющих собой ядро, покрытое иглообразными наростами. При этом неочевидно, что следует понимать под толщиной данной гетерогенной пленки: следует ли ее определить как диаметр ядра либо необходимо включить в пленку также и мицеллярные «иглы». Поскольку от того, как выбраны границы композитной пленки, зависит фактор заполнения ее наночастицами, эффективный показатель преломления является функцией толщины, что влияет на результирующие расчетные оптические характеристики системы.

В рамках рассматриваемого формализма указанные затруднения отсутствуют, поскольку понятия толщины гетерогенной пленки, представляющей собой слой наночастиц, а также ее эффективного показателя преломления теряют смысл. Выражения (15), (17) весьма удобны, поскольку позволяют, единожды рассчитав эффективные поля в наноагрегате из простой системы алгебраических уравнений (16), использовать хорошо проработанный в классической оптике многослойных покрытий формализм Эйри для решения более сложных задач, касающихся исследования электродинамических свойств трехмерных многоуровневых композитных образований как в полубесконечных, так и в слоистых средах. Отметим, что если композит внедрен в пленку конечной толщины, выражения (15), (17) необходимо преобразовать в формулы Эйри для трех границ раздела.

4. Сравнение с точным численным расчетом

Предложенный подход апробируем сравнением с точным численным решением уравнений Максвелла методом конечных элементов. На рис. 2 показаны расчетные спектральные зависимости коэффициента отражения двух стеклянных пленок, в каждую из которых внедрены три упорядоченных монослоя наночастиц. Очевидно, что полученные результаты находятся в хорошем согласии со строгим решением (усредненное относительное расхождение результатов составляет $\sim 2\%$ для кривой (1) и $\sim 14\%$ для кривой (2)), что

подтверждает применимость и точность предложенного метода моделирования оптических свойств нанокompозитных пленок. Более того, поскольку в рамках метода конечных элементов нановключения характеризуются не микроскопическими величинами, как это имеет место в уравнении (1), а макроскопической диэлектрической проницаемостью материала, из которого они состоят, согласие расчетных данных также подтверждает верность соответствующего преобразования (6), (7), позволяющего перейти к макроскопическому описанию как диэлектрических, так и проводящих наночастиц.

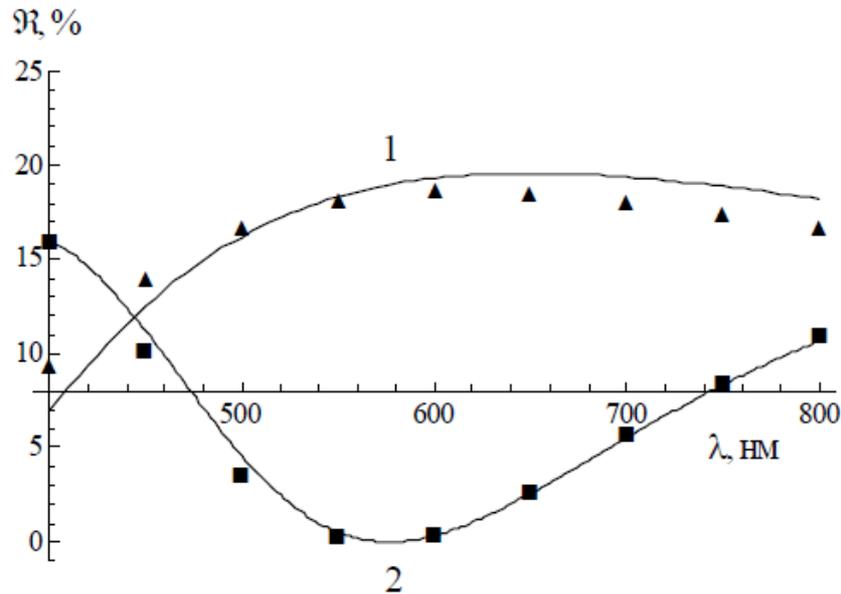


Рис. 2. Спектр отражения пленки с тремя слоями наночастиц. Точками показаны результаты численного решения, сплошной линией — расчет в рамках предлагаемого метода. Параметры системы: 1 — толщина пленки $h = 100\text{нм}$, $a = 10\text{нм}$, $|\mathbf{a}_{1,2}| = 3a$, $\Delta = 4a$; 2 — $h = 180\text{нм}$, $a = 15\text{нм}$, $|\mathbf{a}_{1,2}| = 4a$, $\Delta = 5a$. Среда-матрица — стекло: $\tilde{n}_m = 1.5$, показатель преломления $n = 2.5$

Следует отметить, что межчастичное расстояние в рассмотренных упорядоченных агрегатах таково (см. подпись к рис. 2), что в разложении рассеянного частицами поля (7) существенную роль играют члены, пропорциональные ik_0/R^2 и $1/R^3$, а также запаздывающее электродинамическое взаимодействие, которые, как следует представленных на рис. 2 результатов, адекватно учитываются в рамках предлагаемой модели.

5. Заключение

Таким образом, в данной работе были исследованы оптические свойства упорядоченных наноагрегатов из сферических диэлектрических наночастиц. Предложен аналитический метод «мнимой границы» для вычисления оптических параметров нанокompозитных систем. Показано, что подобные структуры могут быть описаны формулами Эйри, применяемыми обычно для расчёта характеристик многослойных систем и покрытий. Рассматриваемый агрегат из наночастиц играет роль мнимой границы бесконечно малой толщины со специфическими нефренелевскими коэффициентами отражения и пропускания, в которых учитывается взаимодействие частиц друг с другом и с материалом матрицы. Рассматриваемый метод «мнимой границы» не требует усреднения оптических констант по объёму наноагрегата (гомогенизации) и является микроскопическим. Показано хорошее согласие

расчетных оптических характеристик системы с результатами применения точного численного метода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 12-02-97036-р_поволжье_a; № 12-02-31423-мол_a, а также при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Кадры» 2012–2013 г.

Литература

- [1] Shalaev V.M., Cai W., Chettiar U. K., Yuan H.-K., Sarychev A. K., Drachev V. P., Kildishev A. V. Negative index of refraction in optical metamaterials. // *Opt. Lett.* — 2005. — V.30. — P. 3356–3358.
- [2] Smith D. R. and Pendry J. B. Homogenization of Metamaterials by Field Averaging. // *J. Opt. Soc. Am. B.* — 2006. — V. 23. — P. 391–403.
- [3] Agranovich V. M., Shen Y. R., Baughman R. H., and Zakhidov A. A. Linear and nonlinear wave propagation in negative refraction metamaterials. // *Phys. Rev. B.* — 2004. — V. 69. — P. 165112.
- [4] Гадамский О. Н., Шалин А. С. Эффект оптического просветления нанок-ристаллического монослоя и границы раздела двух сред. // *ЖЭТФ.* — 2007. — Т. 132, №10. — P. 870–884.
- [5] Grigorenko N., Geim A. K., Gleeson H. F., Zhang Y. Nanofabricated media with negative permeability at visible frequencies. // *Nature.* — 2005. — V. 438. — P. 335–338.
- [6] Zhang S., Fan W., Panoiu N. C., Malloy K. J., Osgood R. M., and Brueck S. R. J. Experimental demonstration of Near-Infrared Negative-Index Metamaterials. // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — V. 95. — P. 137404.
- [7] J.-Q. Xi, J. K. Kim, E. F. Schubert, D. Ye, T. M. Lu, S.-Y. Lin, J. S. Juneja. Very low-refractive-index optical thin films consisting of an array of SiO₂ nanorods. // *Opt. Lett.* — 2006. — V. 31. P. 601–603.
- [8] Mishchenko M. I., Travis L. D., Laci A. A. Scattering, absorption and emission of light by small particles. — Cambridge: Cambridge university press, 2002. — 457 p.
- [9] Naarmans M. T., Bedeaux D. The polarizability and the optical properties of lattices and random distributions of small metal spheres on a substrate. // *Thin Solid Films.* — 1993. — V. 224. — P. 117–131.
- [10] Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. // *Ann. Phys.* — 1908. — V. 25. — P. 377.
- [11] Arfken G. B., Weber H. J. *Mathematical Methods for Physicists.* — New York: Academic Press, 1995. — 1195 p.
- [12] Taflov A., Hagness S. C. *Computational Electrodynamics: The Finite-difference Time-Domain Method.* — Boston: Artech House, 2000. — 886 p.
- [13] Prather D. W., Shi S. Formulation and application of the finite-difference time-domain method for the analysis of axially symmetric diffractive optical elements. // *J. Opt. Soc. Am. A.* — 1999. — V. 16. — P. 1131–1142.
- [14] Шалин А. С., Моисеев С. Г. Оптические свойства наноструктурных слоев на поверхности подстилающей среды. // *Оптика и спектроскопия.* — 2009. — Т. 106, № 6. — P. 1004–1013.
- [15] Шалин А. С. Эффективные оптические параметры упорядоченных нанокомпозитов. // *Радиотехника и электроника.* — 2009. — Т. 54, № 6. — P. 733–741.
- [16] Shalin A. S. Optical Antireflection of a Medium by Nanostructural Layers. // *Progress in Electromagnetic Research B.* — 2011. — V. 31. — P. 45–66.
- [17] Борн М. Вольф Э. *Основы оптики.* — Москва: Наука, 1973. — 720 с.
- [18] Борн К., Хаффмен Д. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами.* — Москва: Мир, 1986. — 664 с.
- [19] Mishchenko M. I., Travis L. D., and Laci A. A.. *Scattering, Absorption and Emission of Light by Small Particles.* — Cambridge: Cambridge university press, 2002. — 351 p.
- [20] M. J. Wijers and G. P. M. Poppe. Microscopic treatment of the angular dependence of surface induced optical anisotropy. // *Phys. Rev. B.* — 1992. — V. 46. P. 7605–7620.
- [21] G. P. M. Poppe, C. M. J. Wijers, and A. Silfhout. IR spectroscopy of CO physisorbed on NaCl(100): Microscopic treatment. // *Phys. Rev. B.* — 1991. — V. 44. — P. 7917–7929.
- [22] G. W. Milton: *The Theory of Composites.* — Cambridge: Cambridge university press, 2004. — 420 p.

METHOD OF THE “IMAGINARY BOUNDARY” IN THE STUDY OF THE OPTICAL PROPERTIES OF ORDERED NANOSTRUCTURES

A.S. Shalin, A.S. Kadochkin

Optical properties of spatially ordered nanocomposites consisting of spherical dielectric nanoparticles have been investigated. We proposed an analytical solution allowing us to use simple Airy formulas (“imaginary boundary” method) to describe interaction of a light with an ordered nanostructure without averaging of optical constants over the volume. We show the good agreement with strict numerical simulations’ results.

Key words: metamaterial, Airy formulae, imaginary boundary.

Alexander Shalin – Kotel’nikov Institute of Radio Engineering and Electronics (Ul’yanovsk Branch), Russian Academy of Sciences, Ul’yanovsk, Russia, Ul’yanovsk State University, Ul’yanovsk, Russia, PhD in Physics, shalin_a@rambler.ru

Alexey Kadochkin – Ul’yanovsk State University, Ul’yanovsk, Russia, PhD in Physics, askadochkin@sv.ulsu.ru

КЕРАМИЧЕСКИЕ И КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

А. А. Афонько, С. А. Кириллова, В. И. Альмяшев

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия
afon4ik_alina@mail.ru, refractory-sveta@mail.ru, vac@mail.ru

PACS 81.07.Bc, 87.85.jj

В работе приведены результаты синтеза и физико-химического анализа керамических и композиционных материалов на основе фосфатов кальция. Структура и свойства полученных материалов охарактеризованы такими методами как рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, микроиндентирование. Исследовано влияние параметров ультразвуковой, гидротермальной и термообработки на свойства продуктов синтеза. Определены значения линейной усадки, водопоглощения, пористости полученных керамических образцов. Продемонстрирована возможность получения перспективной для применения нанокерамики, содержащей фазы двойных фосфатов кальция и щелочного металла, обладающей необычной микроструктурой и высокой степенью резорбируемости.

Ключевые слова: фосфаты кальция, наночастицы, осаждение, ультразвуковая и гидротермальная обработка, керамика, биорезорбируемость.

1. Введение

Развитие науки о наноразмерном состоянии вещества и технологий, связанных с использованием и получением наноструктур, наночастиц, наноматериалов, требует создания новых подходов, которые будут в максимальной степени ориентированы на учет особенностей образования, строения и свойств наноразмерных объектов, от которых зависят функциональные характеристики материалов на их основе [1], в частности, материалов биомедицинского назначения.

Неотъемлемой частью передовых исследований в области материаловедения, биологии и медицины является разработка материалов на основе фосфатов кальция (ФК) [2–5]. Современные методики лечения требуют от биоматериалов быстрого растворения в организме и замещения имплантата костной тканью (биорезорбируемости). Чистый гидроксипатит (ГАП — $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), активно используемый ранее, является биорезистивным материалом, т.е. он сопротивляется растворению в организме при имплантации, поэтому в настоящий момент многие исследования направлены на изучение других, более резорбируемых фосфатов кальция как в качестве однофазных материалов, так и в виде композитов. Причем, важную роль играет дисперсность компонентов таких материалов. Среди наиболее изученных и широко применяемых резорбируемых материалов можно отметить материалы на основе трехкальциевого фосфата (ТКФ — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) и на основе биостекло [4–6]. Пирофосфат кальция (ПФК — $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), а также керамические композиционные материалы (нанокерамика), содержащие ПФК, в качестве биоматериала недостаточно хорошо изучены.

Концепция бифазных материалов системы ГАП–ТКФ была разработана, исходя из предположения о возможности регулирования кинетики резорбции путем изменения соотношения менее (ГАП) и более (ТКФ) растворимых фаз в одном материале [3, 4].

Повышение биоактивности керамики на основе ГАП может быть достигнуто применением материалов, содержащих в качестве резорбируемой фазы ТКФ. В качестве альтернативных резорбируемых фаз рассматриваются ПФК, полифосфаты кальция, фосфатные стекла, карбонат кальция, а также ренанит (двойной фосфат натрия кальция — NaCaPO_4) [7, 8]. Двойные фосфаты кальция и щелочного металла обладают более высокой растворимостью по сравнению с ТКФ благодаря замещению иона Ca^{2+} на ион с большим радиусом и/или меньшим зарядом. Двойные фосфаты обычно получают при высокой температуре (выше $600\text{ }^\circ\text{C}$) взаимодействием ФК и соединения щелочного металла [9].

Резорбируемые материалы на основе фосфатов кальция в организме замещаются растущей костью, так как являются источником необходимых для построения костной ткани элементов. Таким образом, получение новых керамических наноматериалов на основе двойных фосфатов кальция, обладающих высокой резорбируемостью, является актуальной задачей современного медицинского материаловедения.

2. Экспериментальная часть

2.1. Получение исходных композиций

В качестве исходных реагентов использовали $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, NaOH .

Композиции на основе системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ получали нейтрализацией 0,5 М растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2HPO_4 (при смешении растворов была получена суспензия с $\text{pH} = 6$) водным раствором гидроксида натрия до заданной величины $\text{pH} = 10$. Также, визуально было установлено повышение плотности осадка. Затем осадок был отфильтрован с помощью колбы Бунзена и воронки Бюхнера (бумажный фильтр — синяя лента) до $\text{pH} = 6$. Затем полученный осадок повторно диспергировали в дистиллированной воде объемом 300 мл, затем перемешивали в течение 15 минут. Соотношение компонентов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2HPO_4 задавали из расчета, чтобы атомное отношение Ca/P было 1,67 согласно уравнению химической реакции:



Часть полученной суспензии была обработана ультразвуком, часть подвергнута гидротермальной обработке. Ультразвуковая обработка (УЗ обработка) образцов проводилась на ультразвуковой установке серии ИЛ10. Мощность УЗ обработки составляла 1 кВт при рабочей частоте 22 кГц. УЗ обработке подвергались водные суспензии порошков на основе исследуемой системы. Обработка суспензий проводилась в течение $\sim 7-10$ мин.

Гидротермальная обработка образцов проводилась в лабораторных автоклавах, которые рассчитаны на следующие предельные параметры использования: по температуре $250\text{ }^\circ\text{C}$, по давлению 50 МПа. Коэффициент заполнения выбирался по таблицам Кеннеди [10, 11], исходя из значения температуры синтеза и необходимого уровня давления в автоклаве. В качестве гидротермальной среды использовали дистиллированную воду. Сушка образцов после гидротермальной обработки проводилась при комнатной температуре и/или при $t = 40\text{ }^\circ\text{C}$. Исследуемые композиции и параметры их обработки приведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Исследуемые композиции и параметры их обработки

Обозначение образца	УЗ обработка	Параметры гидротермальной обработки		
		температура (t), °С	давление (P), МПа	продолжительность изотермической выдержки (τ), ч
контрольный образец	–	–	–	–
образец 1	–	150	~ 10	2
образец 2	–	150	~ 10	4
образец 3	~ 7–10 мин	150	~ 10	2
образец 4	~ 7–10 мин	–	–	–
образец 5	старение осадка при комнатной температуре			
5_ГО_50_240(4)	–	240	50	4
5_ГО_50_240(6)	–	240	50	6

2.2. Методы исследования

Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 Shimadzu (Япония) на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Идентификация пиков на дифрактограмме проводилась с помощью программного комплекса PDWin 4.0 и пакета Crystallographica Search-Match.

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 микрозондовой системой Bruker Quantax 200. Погрешность определения содержания элементов данным методом варьируется в зависимости от атомного номера элемента, и в среднем составляет $\pm 0,3$ масс. %.

В дальнейшем в качестве исходного порошка для получения образцов нанокерамики использовался состав, отвечающий предыстории образца 5 (табл. 1). Методом сухого прессования на гидравлическом прессе ППЛ-10 под давлением 10 МПа были приготовлены образцы в виде таблеток диаметром 13,4 мм. Обжиг образцов осуществлялся в электрической печи SNOL 6.7/1300.

Усадку определяли по изменению размеров образцов до и после обжига.

Расчет линейной усадки проводился по формуле:

$$Y_d = \frac{d_1 - d_2}{d_1} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где Y_d — величина линейной усадки, %; d_1 — диаметр образца до обжига, мм; d_2 — диаметр образца после обжига, мм. Измерения проводились с помощью штангенциркуля с точностью 0,1 мм.

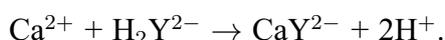
Определение кажущейся плотности и водопоглощения нормировано ГОСТ 2409 – 95. В качестве пропитывающей жидкости для обожженных материалов и изделий использовали воду. Для насыщения пор образцов жидкостью использовали кипячение.

Измерение микротвердости образцов керамики проводили по методу Виккерса. Согласно данному методу число микротвердости (HV , Па) определяется по формуле:

$$HV = \frac{2P \sin \theta/2}{d^2}, \quad (2)$$

где P — нагрузка, Н; d — средняя диагональ отпечатка, м; $\theta = 136^\circ$ — угол у вершины алмазного четырехгранного наконечника Виккерса.

Определение концентрации ионов Ca^{2+} в растворах осуществлялось с помощью титриметрического анализа. Титрование кальция осуществлялось раствором ЭДТА. Двухзамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты образует с кальцием комплекс, устойчивый в щелочной среде:



Реактивы. Индикатор: натриевая соль 1-(2-окси-1-нафтиazo)-2-нафтол-4-сульфо-кислоты (хромовый сине-черный или сине-черный эриохром R). Растворяют 0,2 г в 50 мл ацетона.

Ход определения. К 200 мл нейтрального анализируемого раствора прибавляют 2 мл 5 Н раствора едкого натра, 0,25 мл раствора индикатора и титруют раствором ЭДТА до появления синего окрашивания.

Определение концентрации ионов PO_4^{3-} в растворах осуществлялось с помощью метода спектрофотометрии используя реакцию восстановления фосфомолибдатного комплекса (получения соединения синего цвета). Восстановление производилось гидразином.

Реактивы. Молибдат натрия $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2,5 %-ный раствор в 10 Н серной кислоте; сернокислый гидразин, 0,15 %-ный раствор. Перед проведением анализа смешивают 25 мл раствора молибдата с 10 мл раствора соли гидразина и разбавляют водой до 100 мл.

Ход определения. К 25 мл нейтрализованного анализируемого раствора прибавляют 20 мл указанной выше смеси реактивов и разбавляют водой до 50 мл. Оставляют 10 мин. на кипящей водяной бане, охлаждают раствор и измеряют его оптическую плотность при $\lambda = 830$ нм на спектрофотометре ЮНИКО–2008. В качестве холостого хода используется смесь реагентов [12].

Уровень pH растворов измеряли с помощью pH-метра HI 2211 Hanna instruments.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Анализ исходных композиций

Результаты рентгенофазового анализа исходных композиций представлены на рис. 1, 2 и в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2. Результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов

Образец	Фазовый состав
контрольный образец	$\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; NaNO_3 ; $\text{Ca}_9\text{HPO}_4(\text{PO}_4)_5\text{OH}$
образец 5	$\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; NaNO_3 ; $\text{Ca}_9\text{HPO}_4(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ ($\text{Ca}_9\text{HPO}_4(\text{PO}_4)_5\text{OH} \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)

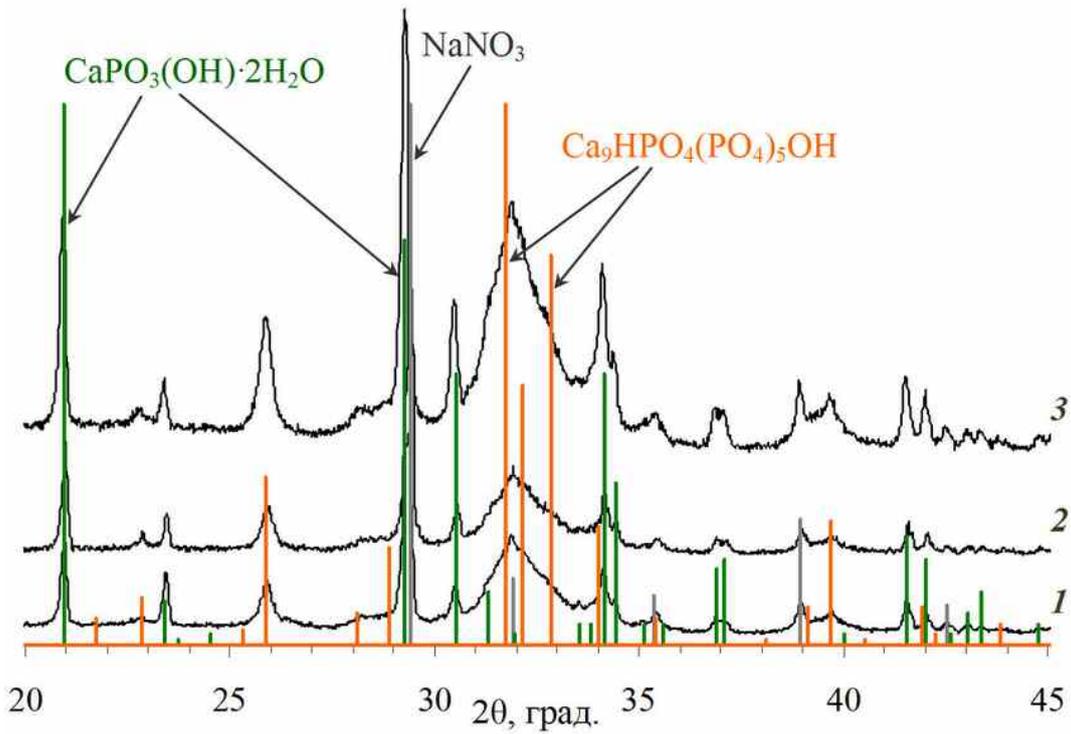


РИС. 1. Рентгеновские дифрактограммы исходных композиций: 1 — контрольный образец, 2 — образец 4, 3 — образец 5

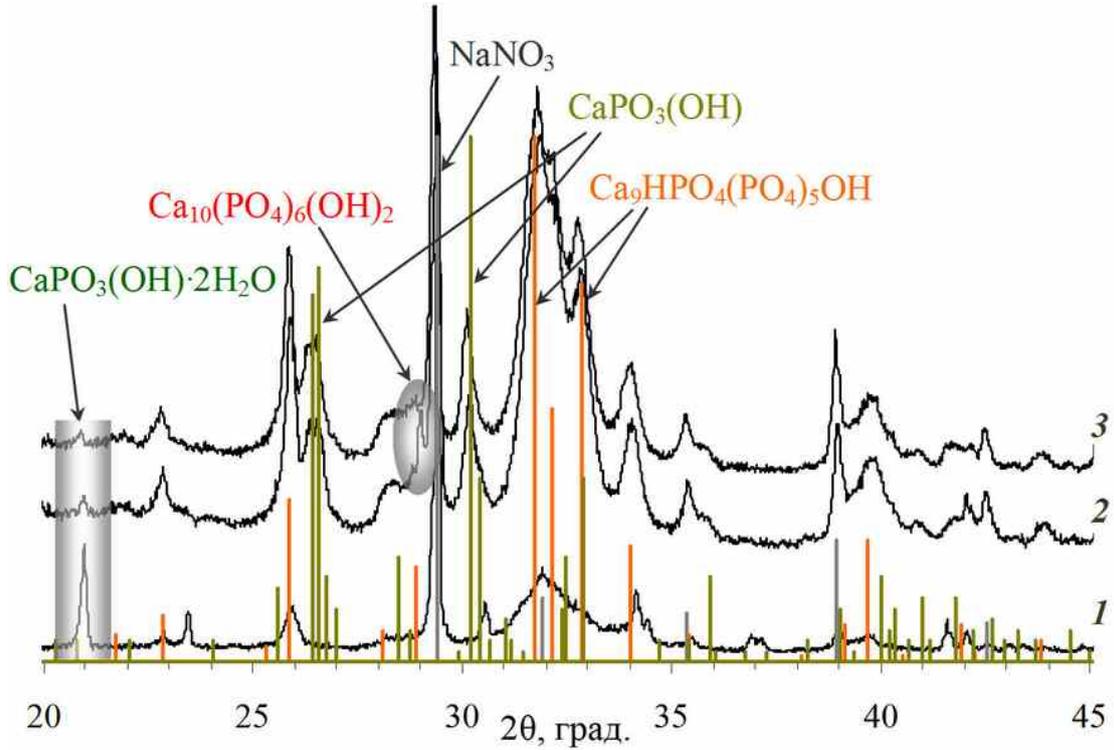


РИС. 2. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов: 1 — образец 4, 2 — образец 3, 3 — образец 1

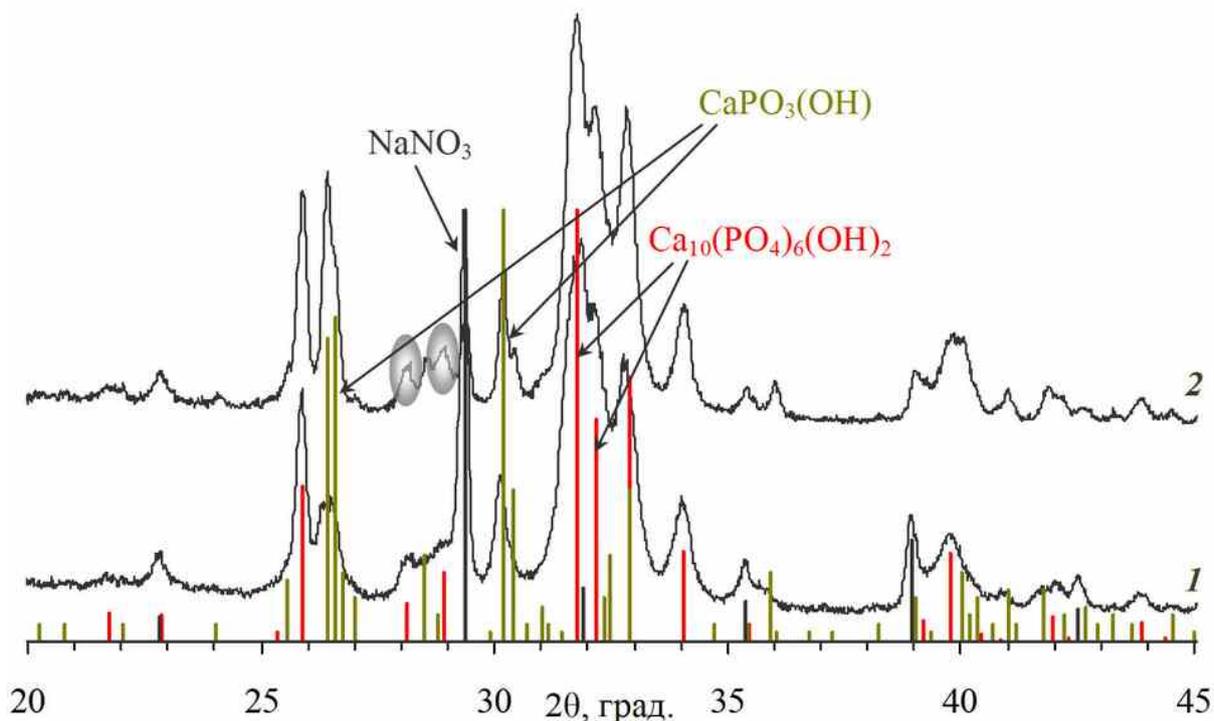
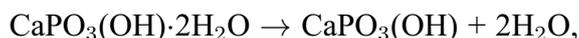


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых порошкообразных образцов после гидротермальной обработки в течение 4 ч при температуре: 1 — 150 °С (образец 2), 2 — 240 °С (образец 5_ГО_50_240(4))

3.2. Анализ полученных порошкообразных образцов

Результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов представлены на рис. 2-4 и в табл. 3.

Согласно результатам РФА на рентгеновских дифрактограммах контрольного образца и образца 5 присутствуют рентгенографические максимумы соответствующие $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (брушит), $\text{Ca}_9\text{HPO}_4(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ (дефектный (нестехиометрический) гидроксипатит). Кроме того, в образцах присутствует сопутствующий продукт синтеза NaNO_3 (рис. 1). Температура разложения нитрата натрия 380 °С. При кратковременной ультразвуковой обработке свежесажженной суспензии значительных изменений фазового состава образца не происходит. В ходе гидротермальной обработки при 150 °С в течение 2 и 4 часов происходит дегидратация брушита до монетита:



тем не менее, в образцах присутствуют следовые количества $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2).

Кроме того, увеличивается атомное отношение Ca/P для гидроксипатитовой фазы. Также присутствует нитрат натрия. Удаление ионов натрия из порошка является практически невыполнимой задачей, но образующиеся сопутствующие продукты являются биосовместимыми и влияют на процесс формирования структуры керамики, выступая в качестве спекающей добавки.

При рассмотрении влияния УЗ обработки можно заметить, что кратковременное воздействие существенно не влияет на фазовый состав (рис. 1), но совместная последовательная УЗ и гидротермальная обработка позволяет получить материал, в котором основной гидроксипатитовой фазой будет гидроксипатит с отношением Ca/P близким

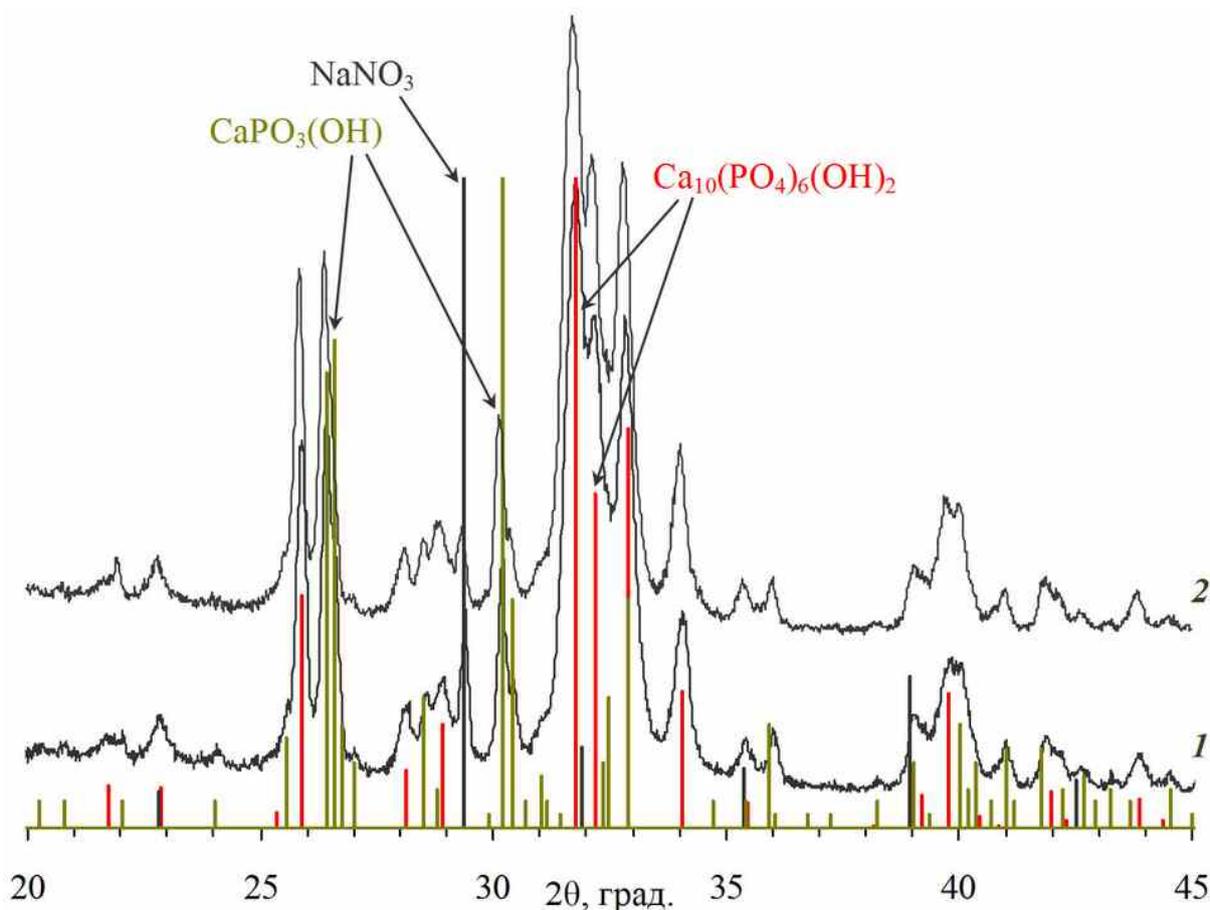


РИС. 4. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых порошкообразных образцов после гидротермальной обработки при температуре 240 °С в течение: 1 – 4 ч (образец 5_ГО_50_240(4)), 2 – 6 ч (образец 5_ГО_50_240(6))

к значению 1,67, при этом возможно наличие следов дефектного (нестехиометрического) гидроксиапатита $\text{Ca}_9\text{HPO}_4(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ (рис. 2).

Исходя из данных о фазовом составе образцов 1–5 можно говорить об их биосовместимости, но учитывая произведения растворимости отдельных фаз, а также отношения Ca/P, их скорость растворения в среде организма будет слишком высокой.

Согласно результатам РФА образцов, подвергнутых гидротермальной обработке при температуре 240 °С в течение 4 и 6 часов, на рентгеновских дифрактограммах фиксируются максимумы отвечающие фазам $\text{CaPO}_3(\text{OH})$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, NaNO_3 . В интервале 150–240 °С происходит полная дегидратация брушита с образованием монетита. Также в этих условиях происходит образование $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (рис. 3, 4).

Таким образом, совместное использование УЗ и гидротермальной обработки способствует формированию стехиометрического гидроксиапатита при более низких температурах (~ 150 °С). Гидротермальная и ультразвуковая обработка образцов позволяет значительно повысить стабильность результатов синтеза композиционных материалов в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. Полученные образцы были использованы в качестве прекурсора для получения нанокерамики на основе системы $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$.

ТАБЛИЦА 3. Результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов подвергнутых УЗ обработке и/или гидротермальной обработке

Образец	Фазовый состав	Примечание
образец 1	CaPO ₃ (OH); NaNO ₃ ; Ca ₉ HPO ₄ (PO ₄) ₅ OH; Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ ; следовые количества CaPO ₃ (OH)·2H ₂ O	CaPO ₃ (OH)·2H ₂ O → CaPO ₃ (OH) + 2H ₂ O; Ca ₉ HPO ₄ (PO ₄) ₅ OH → Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂
образец 2	CaPO ₃ (OH); NaNO ₃ ; Ca ₉ HPO ₄ (PO ₄) ₅ OH; Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ ; следовые количества CaPO ₃ (OH)·2H ₂ O	CaPO ₃ (OH)·2H ₂ O → CaPO ₃ (OH) + 2H ₂ O; Ca ₉ HPO ₄ (PO ₄) ₅ OH → Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂
образец 3	CaPO ₃ (OH); NaNO ₃ ; Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ ; следовые количества CaPO ₃ (OH)·2H ₂ O	CaPO ₃ (OH)·2H ₂ O → CaPO ₃ (OH) + 2H ₂ O; Ca ₉ HPO ₄ (PO ₄) ₅ OH → Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂
образец 4	CaPO ₃ (OH)·2H ₂ O; NaNO ₃ ; Ca ₉ HPO ₄ (PO ₄) ₅ OH	–
5_ГО_50_240(4)	CaPO ₃ (OH); NaNO ₃ ; Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	–
5_ГО_50_240(6)	CaPO ₃ (OH); NaNO ₃ ; Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	–

3.3. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция

Режим термообработки, данные о линейной усадке, а также результаты определения водопоглощения и кажущейся плотности полученных керамических образцов представлены в табл. 4.

Уплотнение начинается при температурах выше 600 °С, в этой области температур изменение линейных размеров связано с удалением пор и уплотнением заготовки, что соответствует спеканию керамики на основе ГАП. Для ГАП максимум скорости усадки находится в интервале температур 850–950 °С [13].

3.3.1. Результаты рентгенофазового анализа. Результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов керамики представлены на рис. 5–7 и в табл. 5.

Согласно данным РФА в ходе данной работы при 700 °С получена керамика, содержащая помимо Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, фазы двойных фосфатов кальция, таких как β-NaCaPO₄, Ca₁₀Na(PO₄)₇ (рис. 5). Двойные фосфаты кальция и щелочного металла обладают более высокой растворимостью по сравнению с трикальцийфосфатом — Ca₃(PO₄)₂ — трехзамещенным фосфатом кальция (ТКФ), благодаря замещению иона Ca²⁺ на ион с большим радиусом и/или меньшим зарядом. Двойные фосфаты обычно получают при высокой температуре (выше 600 °С) взаимодействием фосфатов кальция и соединения щелочного металла. Ренанит (двойной фосфат натрия кальция, β-NaCaPO₄) наряду с пиррофосфатом

ТАБЛИЦА 4. Данные о линейной усадке, кажущейся плотности и водопоглощении образцов керамики

Обозначение образца	Режим термообработки		Атомное отношение Ca/P	У _d , %	Кажущаяся плотность образца, г/см ³	Водопоглощение, %
	t, °C	τ, ч				
5_250(1)_700(1)	250 700	1 1	1,55±0,02	0,70	1,640	24,25
5_250(1)_900(1)	250 900	1 1	1,58±0,02	4,48	1,770	21,54
5_250(1)_1100(1)	250 1100	1 1	1,67±0,12	15,67	2,486	6,66

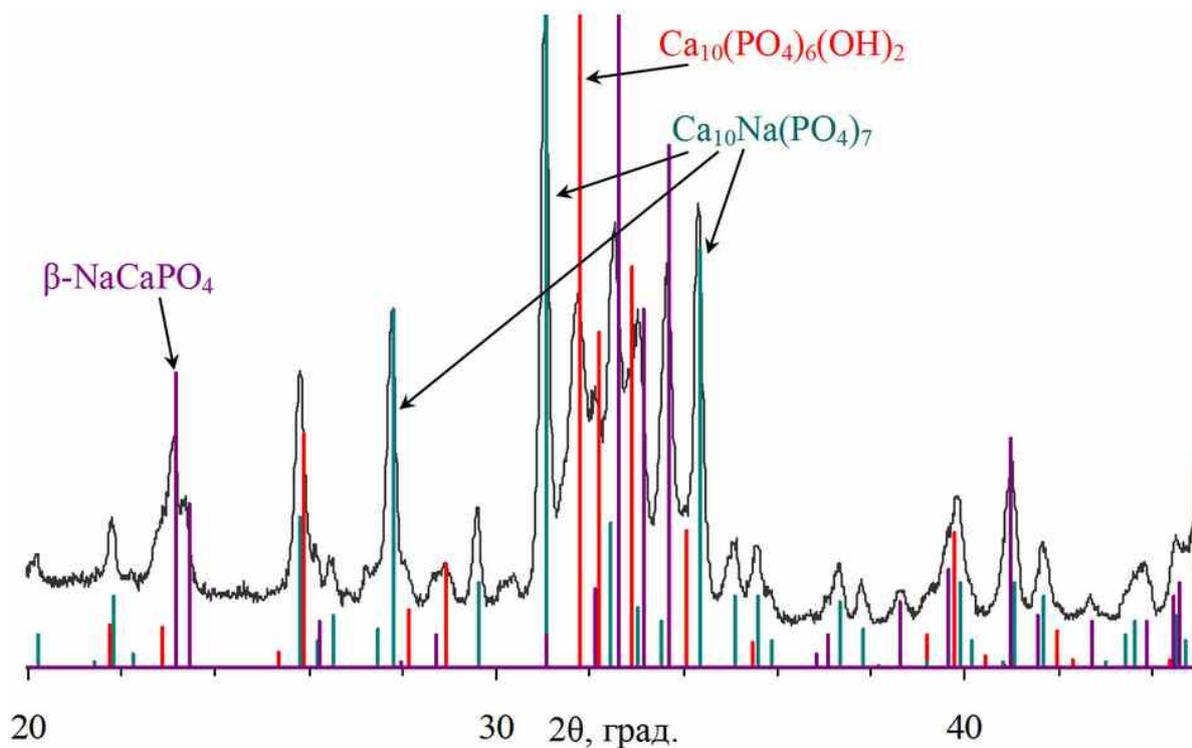


РИС. 5. Рентгеновская дифрактограмма образца керамики, обожженного при 700 °C (образец 5_250(1)_700(1))

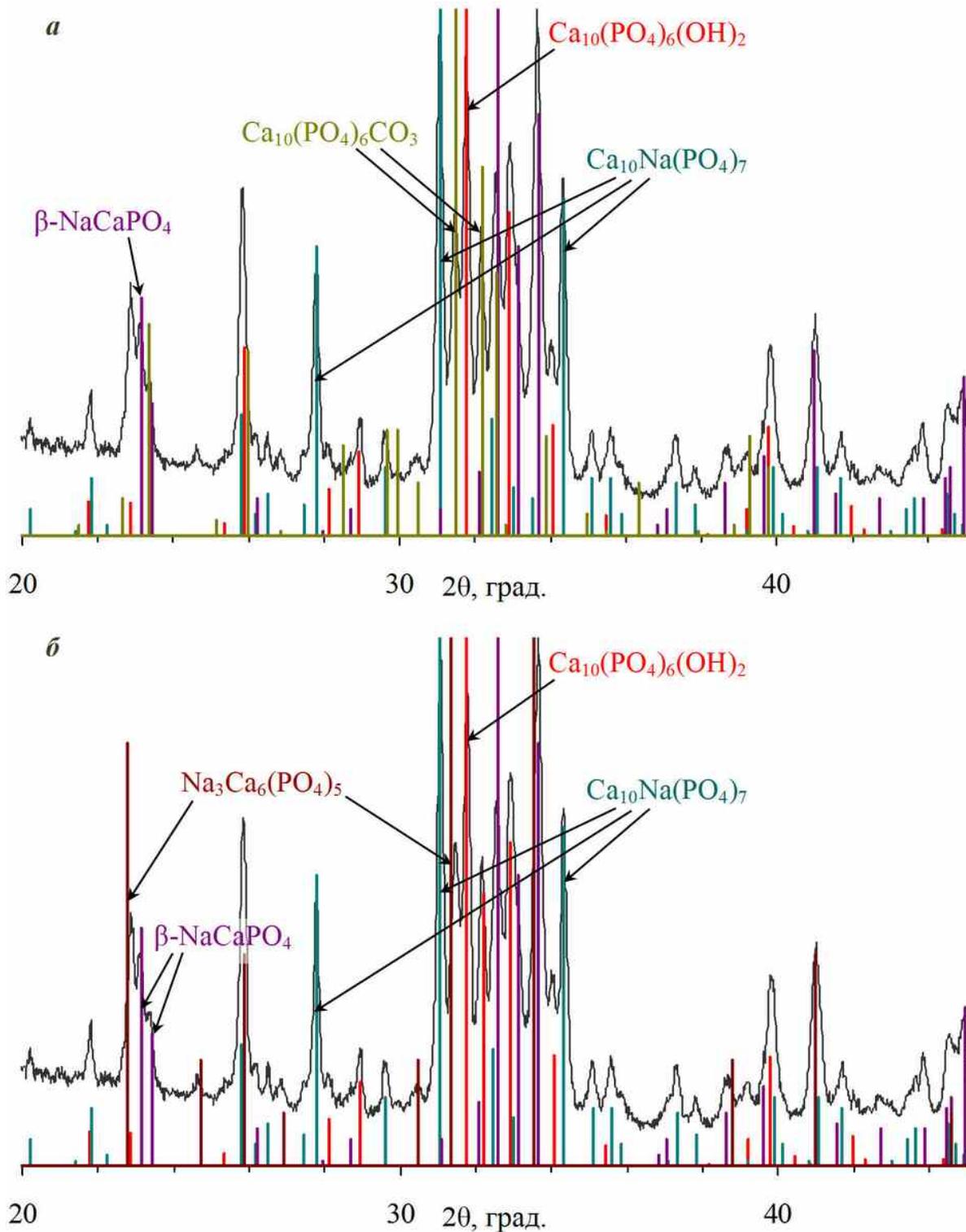


РИС. 6. Рентгеновская дифрактограмма образца керамики, обожженного при 900 °С (образец 5_250(1)_900(1)) и штрих-диаграммы эталонов: *а* — $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$, $\beta\text{-NaCaPO}_4$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$; *б* — $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$, $\beta\text{-NaCaPO}_4$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$

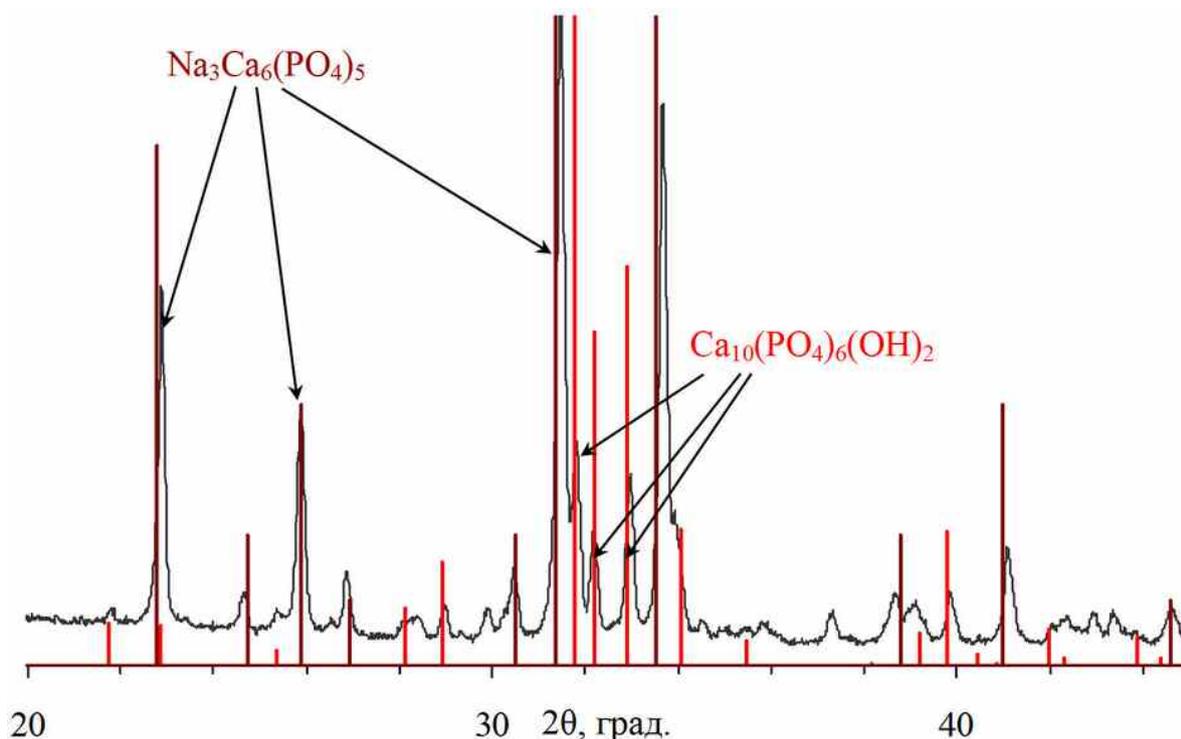


РИС. 7. Рентгеновская дифрактограмма образца керамики, обожженного при 1100 °С (образец 5_250(1)_1100(1))

ТАБЛИЦА 5. Результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов керамики

Образец	Фазовый состав
5_250(1)_700(1)	$\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$; $\beta\text{-NaCaPO}_4$; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
5_250(1)_900(1)	$\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$; $\beta\text{-NaCaPO}_4$; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$
5_250(1)_1100(1)	$\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

кальция (ПФК), полифосфатами кальция, фосфатными стеклами, карбонатом кальция рассматриваются в качестве альтернативных резорбируемых фаз. Авторы работы [14] в результате экспериментов *in vitro* подтвердили, что двойные фосфаты кальция, такие как NaCaPO_4 , KCaPO_4 , $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$, обладают резорбируемостью, сопоставимой с $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ПФК) и более высокой, чем у $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Уровень pH в водных растворах двойных фосфатов близок к нейтральному значению и составляет около 6,5–8,0 для различных фосфатов, что делает их пригодными для дальнейших биологических испытаний.

На основании данных работы [7] можно предположить, что образец 5_250(1)_900(1) обладает, возможно, лучшей биорезорбируемостью по сравнению с образцами, обожженными при 700 и 1100 °С (рис. 6). $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ и $\beta\text{-NaCaPO}_4$ используются для повышения резорбируемости (а точнее одного из существенных компонентов этой функции — растворимости в водных растворах) материалов на основе фосфатов кальция [8, 15].

При помощи программного средства PDWin было определено количественное отношение фаз в полученных образцах керамики. Выяснилось, что основная часть образцов

состоит из двойных фосфатов кальция. В образце 5_250(1)_900(1) содержание двойного фосфата натрия кальция NaCaPO_4 составляет 41,7 %, также присутствует β -ТКФ в количестве 18,7 %, остальную часть составляет гидроксиапатит. Материалы аналогичного состава были получены в работе [15]. Целью получения такого материала было улучшение биологических характеристик материала, которое заключалось в переходе к материалам, содержащим более растворимые по сравнению с ГАП фосфаты кальция.

В керамике на основе β - CaNaPO_4 быстро протекающее полиморфное превращение вызывает образование трещин. Для предотвращения этого явления в работе [15] предложено использовать материалы, содержащие высокотемпературную полиморфную модификацию α - CaNaPO_4 нестехиометрического состава с $\text{Ca/Na} > 1$.

В ходе эксперимента нами были получены аналогичные результаты. Анализируя фазовый состав образца 5_250(1)_1100(1) получено следующее отношение фаз: $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ — 76,25 %, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ — 23,75 % (рис. 7). В ходе изучения резорбируемости в нейтральных и слабощелочных растворах был сделан следующий вывод, что ренанит α - CaNaPO_4 , полученный при температуре 1100 °С является перспективным компонентом для создания резорбируемой биокерамики на его основе, так как значения рН физиологического раствора, в котором проводилось изучение резорбируемости данного материала (близкое к 8) является приемлемым для рекомендации этого материала к дальнейшим медико-биологическим испытаниям [3].

3.3.2. *Результаты сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа образцов.* Результаты исследования микроструктуры образцов керамики представлены на рис. 8. Следует отметить, что для образцов керамики обожженных при 700 и 900 °С зерна имеют субмикронные размеры (700 °С ~ 80–100 нм; 900 °С ~ 100–120 нм). Видны последствия прохождения жидкофазного спекания — образование перемычек между отдельными элементами микроструктуры (образец 5_250(1)_900(1) — рис. 8а).

Для образца, обожженного при 1100 °С, размер отдельных элементов структуры — пластин составляет ~ 3–5 мкм. При этом для данного образца характерна ориентированная укладка этих пластин с перекрытием отдельных элементов (рис. 8з).

По данным о рельефе поверхности полученным с помощью сканирующей электронной микроскопии произведена оценка открытой пористости образцов: 700 °С ~ 20–30 %, 900 °С ~ 25–30 %, 1100 °С ~ 15–17 %, что коррелирует с полученными значениями водопоглощения для данных условий обработки керамики (табл. 4).

Результаты рентгеноспектрального микроанализа образцов керамики представлены в табл. 6.

ТАБЛИЦА 6. Результаты рентгеноспектрального микроанализа образцов керамики

Образец	Результаты РСМА			
	мол. %			атомное отношение
	Na^+	PO_4^{3-}	Ca^{2+}	
5_250(1)_700(1)	14,3±0,7	33,6±0,5	52,1±0,3	1,55±0,02
5_250(1)_900(1)	13,9±0,5	33,4±0,2	52,7±0,5	1,58±0,02
5_250(1)_1100(1)	13,0±1,5	32,7±1,1	54,3±2,3	1,67±0,12

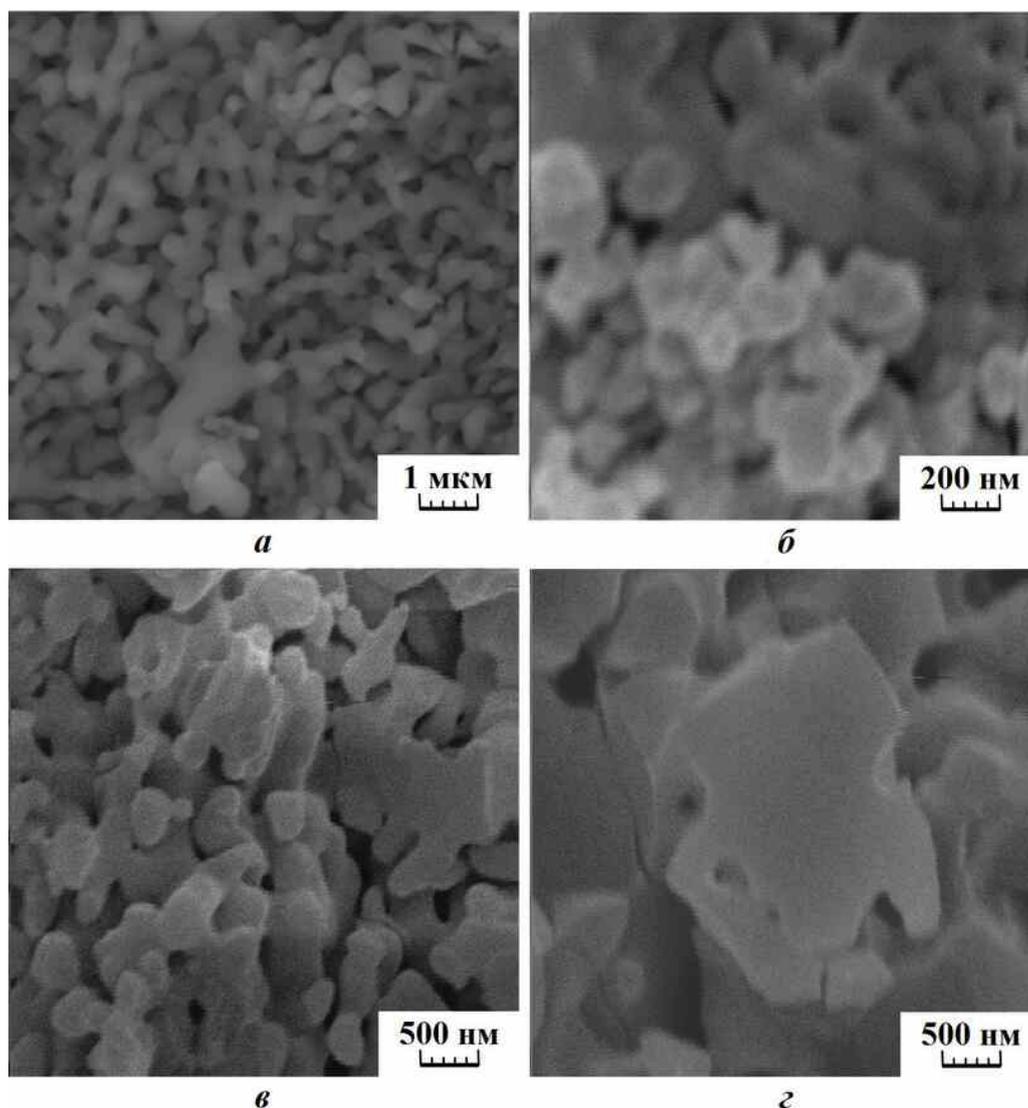


РИС. 8. Микроструктура образцов керамики: *a* — образец на основе $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ после обжига при $700\text{ }^\circ\text{C}$ по данным работы [16]; *б* — образец 5_250(1)_700(1); *в* — образец 5_250(1)_900(1); *г* — образец 5_250(1)_1100(1)

3.3.3. *Результаты измерения микротвердости образцов керамики.* Статистическая обработка результатов измерения микротвердости исследованных образцов керамики представлена в табл. 7. Микрофотография одного из полученных отпечатков на образце 5_250(1)_700(1) представлена на рис. 9.

Для образца, обожженного при $900\text{ }^\circ\text{C}$, при увеличении нагрузки наблюдается снижение значений микротвердости в 1,5–2 раза, при этом погрешность измерений сохраняется на одном уровне. Для образцов 5_250(1)_700(1), 5_250(1)_1100(1) значения микротвердости с изменением нагрузки с учетом погрешности измерений практически не изменяются. Данное обстоятельство, по-видимому, связано с тем, что для образца 5_250(1)_900(1) характерна более рыхлая микроструктура, т.е. при достаточно высокой пористости зерна имеют субмикронные размеры ($\sim 100\text{--}120\text{ нм}$) (рис. 8*в*). Кроме того, следует обратить внимание на фазовый состав данного образца. Помимо $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$, $\beta\text{-NaCaPO}_4$,

ТАБЛИЦА 7. Результаты измерения микротвердости образцов керамики

Образец	Значения микротвердости по методу Виккерса, МПа		
	нагрузка 50 г	нагрузка 100 г	нагрузка 200 г
5_250(1)_700(1)	147,4±29,3	164,5±32,1	–
5_250(1)_900(1)	258,9±50,6	200,7±54,5	102,0±19,8
5_250(1)_1100(1)	–	553,4±128,5	592,8±176,0

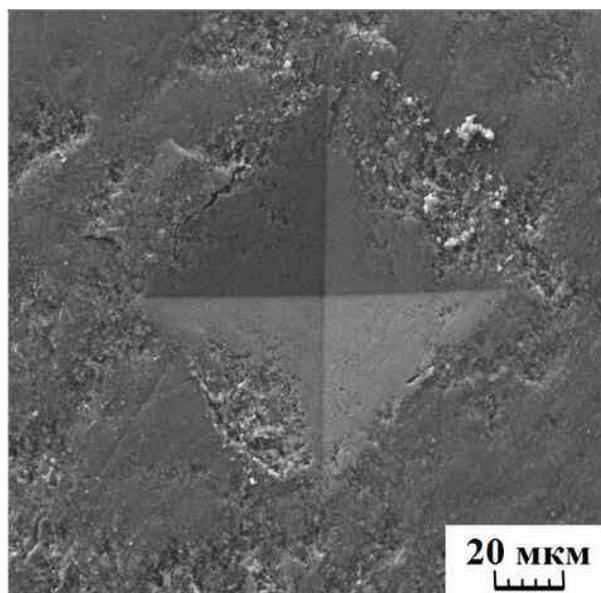


Рис. 9. Микрофотография образца керамики 5_250(1)_700(1) с нанесенным с помощью пирамиды Виккерса отпечатком (режим рельефа, нагрузка 100 г)

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ в образце присутствуют $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$, а возможно и $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$ (рис. 6). С увеличением температуры обжига до 1100 °С количество $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$ возрастает, а рентгенографические максимумы, отвечающие $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$, $\beta\text{-NaCaPO}_4$ отсутствуют (рис. 9). Т.е. для образца, обожженного при 900 °С, характерно максимальное число фаз, следовательно, на температурный интервал 700–900 °С приходится максимальное количество фазовых трансформаций характерных для данного типа керамики. Это приводит к тому, что процессы фазообразования превалируют над процессами спекания, что приводит к разрыхлению микроструктуры образца и при незначительном увеличении размера зерна (700 °С ~ 80–100 нм; 900 °С ~ 100–120 нм) пористость остается достаточно высокой.

3.3.4. Анализ биоактивности материалов. Исследование биоактивности материалов проводили с использованием дистиллированной воды и изотонического раствора, при постоянном объеме жидкой фазы (замкнутая система, ~ 80 мл, масса вносимого в соответствующую среду материала составляла ~ 0,1 г (дистиллированная вода) и 0,3 г (изотонический раствор)). Условия эксперимента: $t = 40$ °С, продолжительность обработки составила 5 суток. Такую методику обоснованно применяют при исследованиях биоматериалов, в частности для бифазных материалов ГАП- β -ТКФ [3, 4]. В нашем случае продолжительность

обработки была ограничена 5 сутками, так как именно по истечении этого времени процесс растворения замедляется для образцов сходных по фазовому составу. Кроме того, был проведен опыт по экспресс методике, при $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, продолжительность обработки составила 1 ч., однако в этом случае речь идет только о растворении и соответственно оценке атомного отношения Ca/P в образце. Процессы связанные с формированием, например, слоя аморфного фосфата кальция на поверхности при этом оценить невозможно.

Результаты измерения уровня pH растворов приведены в табл. 8. Для дистиллированной воды $\text{pH} = 6,7$. Для изотонического раствора (0,9 % водного раствора хлорида натрия) $\text{pH} = 6,3$. Изменение уровня pH растворов при растворении образцов керамики (дистиллированная вода, изотонический раствор) также представлено в табл. 8.

ТАБЛИЦА 8. Изменение уровня pH растворов при растворении образцов керамики (дистиллированная вода, изотонический раствор)

Образец	Среда	Условия обработки	Значения pH				
			1 сут.	2 сут.	3 сут.	4 сут.	5 сут.
5_250(1)_700(1)	H ₂ O	$t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}; \tau = 1\text{ ч};$	10,63	10,58	10,50	10,59	10,64
5_250(1)_900(1)		$t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}; \tau = 5\text{ сут.}$	10,21	10,31	10,38	10,53	10,51
5_250(1)_1100(1)			8,55	8,98	9,11	9,61	9,63
5_250(1)_700(1)	0,9 % раствор	$t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}; \tau = 5\text{ сут.}$	9,52	10,19	10,18	10,30	10,31
5_250(1)_900(1)			9,60	9,89	10,60	10,29	10,30
5_250(1)_1100(1)			7,41	7,70	7,87	7,67	7,67

Изменение концентрации ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} в водных растворах при растворении образцов керамики в дистиллированной воде и в изотоническом растворе приведено в табл. 9.

ТАБЛИЦА 9. Изменение концентрации ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} в водных растворах при растворении образцов керамики в дистиллированной воде и в изотоническом растворе

Образец	Среда	Концентрация, мг/л	
		Ca ²⁺	PO ₄ ³⁻
5_250(1)_700(1)	H ₂ O	0,32	21,08
5_250(1)_900(1)		0,20	20,72
5_250(1)_1100(1)		0,10	13,87
5_250(1)_700(1)	0,9 % раствор	0,32	17,84
5_250(1)_900(1)		0,20	18,92
5_250(1)_1100(1)	NaCl	0,20	7,10

Согласно данным, приведенным в табл. 8, уровень pH в водных растворах близок к нейтральному значению и составляет около 7–8 (изотонический раствор) только для

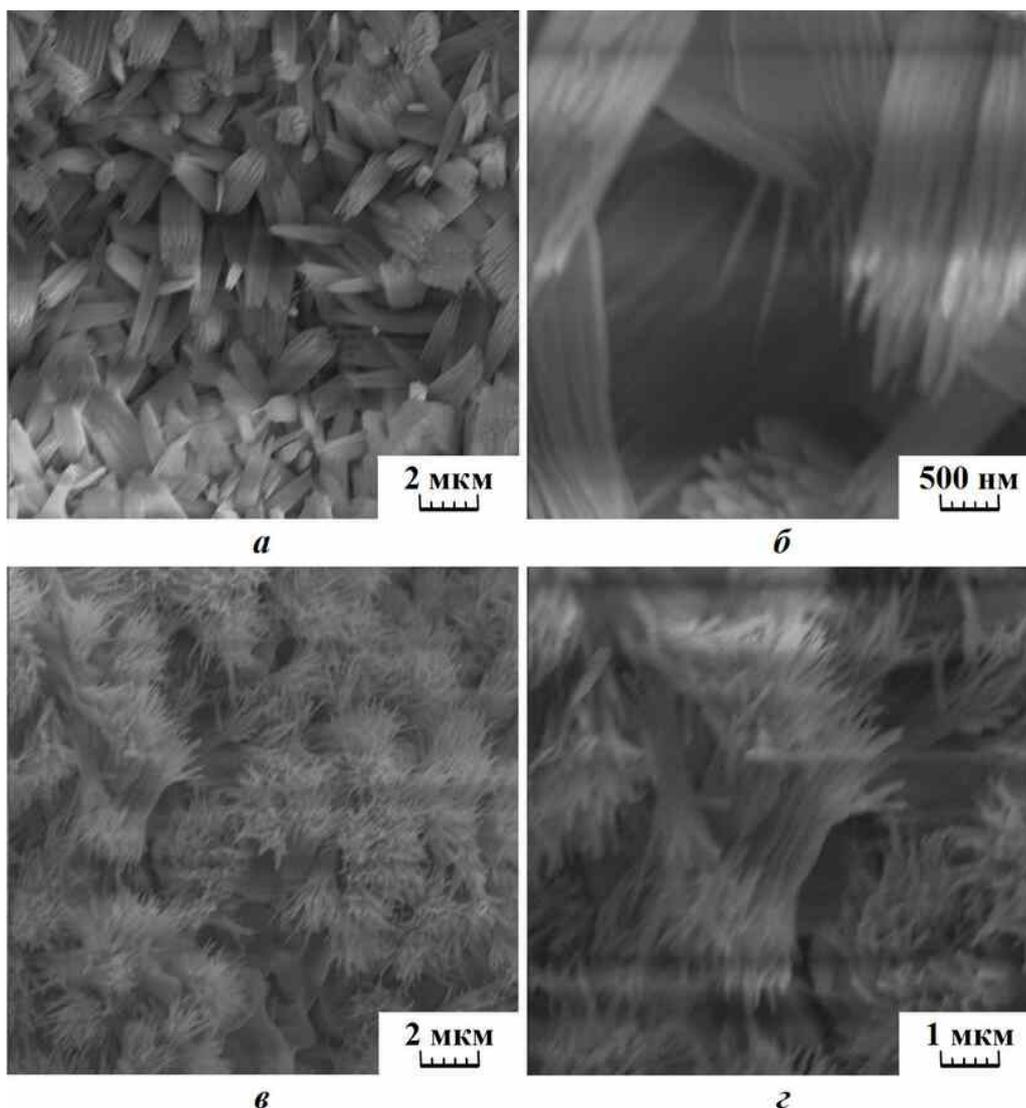


РИС. 10. Микрофотографии скола образца керамики 5_250(1)_1100(1) после обработки в течение 5 суток при $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ в изотоническом растворе (режим рельефа, фрагмент 1): *a* и *б* — «снопы»; *в* и *г* — гантелеобразные формы — «яблочные огрызки»

образца, обожженного при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Таким образом, образцы данного элементного и фазового состава с определенными микроструктурными параметрами пригодны для дальнейших биологических испытаний. Количество перешедших в раствор ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} также для образца, обожженного при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, минимально не зависимо от среды, в которой проводилась обработка образцов (табл. 9, 10). Атомное отношение Ca/P практически сохранилось по сравнению с исходным значением (табл. 4, 10).

Микроструктура данного образца после обработки в водных растворах претерпела ряд изменений (рис. 10, 11). Однако слоя аморфного фосфата кальция, расслоение и кристаллизация которого на поверхности приводит к формированию ажурного слоя, состоящего из частиц карбонатгидроксиапатита, толщина которого и служит в определенной степени мерой биоактивности материала не зафиксировано.

ТАБЛИЦА 10. Результаты рентгеноспектрального микроанализа образцов керамики после обработки в дистиллированной воде и в изотоническом растворе при исследовании биоактивности материалов

Образец	Среда	Условия обработки	Результаты РСМА			
			мол. %			атомное отношение
			Na ⁺	PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺	Ca/P
5_250(1)_700(1)	H ₂ O	t = 40 °C; τ = 5 сут.	4,4±0,7	35,1±1,1	60,5±1,4	1,72±0,09
5_250(1)_700(1)		t = 100 °C; τ = 1 ч;	4,0±1,0	35,0±1,1	61,0±1,5	1,74±0,09
5_250(1)_900(1)		t = 40 °C; τ = 5 сут.	3,5±0,9	33,8±0,9	62,7±1,4	1,86±0,09
5_250(1)_1100(1)			11,8±1,2	33,0±1,7	55,2±1,4	1,68±0,12
5_250(1)_700(1)	0,9 %	t = 40 °C; τ = 5 сут.	4,6±1,0	28,1±2,8	67,2±2,2	2,41±0,29
5_250(1)_900(1)	раствор		5,7±1,6	32,7±0,8	61,6±2,3	1,89±0,11
5_250(1)_1100(1)	NaCl		15,9±2,7	34,1±1,2	50,0±1,8	1,47±0,05

Тем не менее, наблюдаемый тип структурных элементов («сцепленные ежи» (рис. 11) и «переплетенные снопы» (рис. 10)), должен формировать довольно прочную каркасную структуру, что позволяет использовать керамику подобного элементного и фазового состава с определенными микроструктурными параметрами как биорезорбируемую. Так как на определенном этапе формирования костной ткани необходимо сохранить жесткость заменяемого элемента кости за счет армирующего действия подобных элементов структуры. Кроме того, при более детальном исследовании биоактивности подобной керамики (варьирование продолжительности обработки, кислотности среды и т.д.) и комплексном

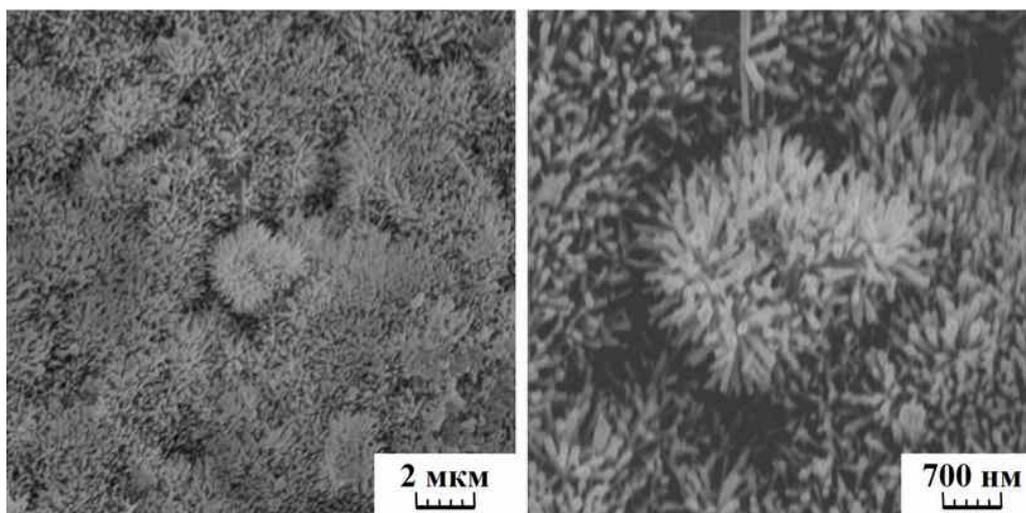


Рис. 11. Микрофотографии шлифованной поверхности образца керамики 5_250(1)_1100(1) после обработки в течение 1 ч при t = 100 °C и 5 суток при t = 40 °C в дистиллированной воде (режим рельефа) — «ежи»

подходе к анализу полученных данных в дальнейшем можно проследить эволюцию (и механизм) структурных элементов и зафиксировать все стадии морфогенезиса. Так можно отметить определенное сходство между полученными в данной работе микроструктурами и отдельными ее элементами и схемой, иллюстрирующей стадии морфогенезиса апатит-(CaF)-желатинового композита (формирование сверхструктуры нанокompозита, образование сферолитов, путем расщепления частиц через серию гантелеобразных форм [17]).

4. Заключение

Современные тенденции развития медицинского материаловедения, связанного с разработкой материалов для костных имплантатов, требует совершенствования технологий, которые обеспечат широкий выбор резорбируемых биосовместимых материалов, в том числе и нанокерамических.

В ходе данной работы получена серия образцов на основе системы $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$. Показан характер влияния параметров гидротермальной и ультразвуковой обработки на фазовый состав образцов. Показано, что совместное использование УЗ и гидротермальной обработки способствует формированию стехиометрического гидроксиапатита при более низких температурах. Кроме того, гидротермальная и ультразвуковая обработка образцов позволяет значительно повысить стабильность результатов синтеза композиционных материалов в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$.

Синтезированные нанопорошки фосфатов кальция могут быть использованы для получения биосовместимых нанокерамических композиционных материалов, содержащих биорезорбируемую фазу — двойные фосфаты кальция натрия такие, как $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$, $\beta\text{-NaCaPO}_4$, $\text{Na}_3\text{Ca}_6(\text{PO}_4)_5$. Предложенный способ синтеза позволил получить как плотную нанокерамику, так и пористую, в зависимости от условий термообработки. Микротвердость полученных образцов нанокерамики сопоставима со значениями, приведенными в литературе.

В ходе экспериментов *in vitro* показано, что нанокерамика с подобным фазовым и элементным составом и микроструктурными параметрами может рассматриваться как биорезорбируемая. Уровень pH в изотоническом растворе после обработки нанокерамики на основе двойных фосфатов близок к нейтральному и составляет около 7–8 (образцы керамики, обожженные при 1100 °C), что делает их пригодными для дальнейших биологических испытаний. Наблюдаемый тип структурных элементов («сцепленные ежи» и «переплетенные снопы»), должен формировать довольно прочную каркасную структуру, что позволит использовать нанокерамику подобного элементного и фазового состава с определенными микроструктурными параметрами как биорезорбируемую. На определенном этапе формирования костной ткани важно сохранить жесткость заменяемого элемента кости, что в данном случае может быть обеспечено за счет армирующего действия подобных элементов наноструктуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № 16.740.11.0030) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00889-а).

Авторы выражают признательность В. В. Гусарову за внимание к работе.

Литература

- [1] Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. — 2009. — Т. 78, № 9. — С. 867–888.
- [2] Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). — 2004. — Т. XLVIII, № 4. — С. 32–46.

- [3] Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция — М.: Наука, 2005. — 204 с.
- [4] Баринов С.М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // Успехи химии. — 2010. — Т. 79, № 1. — С. 15–32.
- [5] Dorozhkin S.V. Nanodimensional and Nanocrystalline Calcium Orthophosphates // American Journal of Biomedical Engineering. — 2012. — V. 2, No 3. — P. 48–97.
- [6] Arsad M.S.M., Lee P.M., Hung L.K. Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Nanoparticles and β -TCP Particles // 2nd International Conference on Biotechnology and Food Science IPCBEE, IACSIT Press, Singapore. — 2011. — V. 7. — P. 184–188.
- [7] Doi Y., Shimizu Y., Moriwaki Y., Aga M., Iwanaga H., Shibutani T., Yamamoto K., Iwayama Y. Development of a new calcium phosphate cement that contains sodium calcium phosphate // Biomaterials. — 2001. — V. 22, No 8. — P. 847–854.
- [8] Suchanek W., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. β -Rhenanite (β -NaCaPO₄) as Weak Interface for Hydroxyapatite Ceramics // Key Engineering Materials. — 1997. — V. 132–136. — P. 2025–2028.
- [9] Путляев В.И., Сафронова Т.В. Новое поколение кальцийфосфатных биоматериалов: роль фазового и химического составов // Стекло и керамика. — 2006. — № 3. — С. 30–33.
- [10] Kennedy G.C. Pressure volume – temperature relations in water at elevated temperatures and pressures // Am. J. Sci. — 1950. — V. 248, No 8. — P. 540–564.
- [11] Kennedy G.C., Kight W.Z., Holser W.T. Properties of water; Part III, Specific volume of liquid water to 100 degrees and 1400 bars // Am. J. Sci. — 1958. — V. 256, No 8. — P. 590–595.
- [12] Шарло Г. Методы аналитической химии: количественный анализ неорганических соединений. — М.: Химия, 1965. — 976 с.
- [13] Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шехирев М.А., Кузнецов А.В. Композиционная керамика, содержащая биорезорбируемую фазу // Стекло и керамика. — 2007. — № 3. — С. 31–35.
- [14] Корнейчук С.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И. Резорбируемая композиционная керамика на основе нанопорошков фосфатов кальция с соотношением Ca/P=1 // Сборник материалов «IV Всероссийская конференция по наноматериалам» Москва, 2011. — М.: ИМЕТ РАН. — 574 с.
- [15] Евдокимов П.В., Путляев В.И., Вересов А.Г. Биорезорбируемые материалы на основе смешанных фосфатов кальция и щелочных металлов // Сб. тезисов докл. «Биоматериалы в медицине», Москва, 2009. — С. 29–31.
- [16] Артемов М.В. Синтез и изучение свойств порошков пирофосфата кальция // Конкурс научно-исследовательских работ студентов в области химии твердого тела и наноматериалов имени профессора МГУ, чл.-корр. РАН Н.Н. Олейникова. URL: http://www.nanometer.ru/2009/09/15/biomateriali_156901/PROP_FILE_files_1/art.pdf.
- [17] Россеева Е.В. Кристаллохимия и морфогенезис природных биомиметических апатит-(CaF)-органических композитов // Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. геол.-минерал. наук : 25.00.05. — СПб., 2010. — 18 с.

CERAMIC AND COMPOSITE NANOMATERIALS BASED ON CALCIUM ORTHOPHOSPHATES

A.A. Afonko, S.A. Kirillova, V.I. Almjashev

The results of synthesis and physicochemical analysis of ceramic and composite materials based on calcium phosphates are presented. The structure and properties of the materials by techniques such as X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy and microindentation was characterized. Influence of parameters of ultrasonic, hydrothermal and thermal treatment on the properties of the synthesis products was investigated. The values of linear shrinkage, water absorption and porosity of ceramic samples were determined. The possibility of obtaining promising for use nanoceramics containing phase double phosphates of calcium and alkali metal, which has an unusual microstructure and high degree of resorption was shown.

Key words: calcium phosphates, nanoparticles, chemical deposition, ultrasonic and hydrothermal synthesis, ceramics, bioresorption.

Alina Afonko – Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, Russia, MA student, afon4ik_alina@mail.ru

Svetlana Kirillova – Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, Russia, assistant, refractory-sveta@mail.ru

Vyacheslav Almjashev – Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, Russia, assistant, vac@mail.ru

УДК 54.06

О МЕХАНИЗМЕ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР В УСЛОВИЯХ СВЕРХНИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

А. П. Беляев², В. П. Рубец¹, В. В. Антипов¹, Н. С. Бордей²

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

²Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия,
Санкт-Петербург, Россия

Alexei.Belyaev@pharminnotech.com, Belyaev@lti-gti.ru

PACS 61; 61.46.-w

Сообщается о результатах исследования процессов нуклеации при синтезе бинарных соединений A₂B₆ из паровой фазы на подложку, охлаждаемую жидким азотом. Приводятся кривые конденсации, электронограммы, микрофотографии поверхности и функции распределения ансамбля островков – зародышей на разных стадиях роста наноразмерной системы. Результаты интерпретируются моделью типа Странского – Крастанова, модифицированной для избыточной химической энергии.

Ключевые слова: наночастицы, криохимический синтез, нуклеация, модель Странского–Крастанова, соединения A₂B₆, структурные исследования.

1. Введение

Нетривиальные условия синтеза, моделируемые сверхнизкими температурами, в последние годы вызывают все возрастающий интерес химиков. Интерес обусловлен целым рядом причин. Главная из них заключается в том, что исследования при низких температурах оказываются связанными с наноразмерными системами. Для подобных систем уже не применимы развитые ранее закономерности, а выявление закономерностей влияния размера на физико-химические свойства [1, 2] и реакционную способность представляет одну из фундаментальных задач современной химии.

Исследования наноразмерных систем заставили обратить внимание на механизмы их зарождения, реализующие в ряде случаев самоорганизацию наноструктур [3]. Для того чтобы осознано управлять подобного рода самоорганизацией необходимо знать движущую силу процесса зарождения. Целью настоящей работы было выявление движущей силы зарождения ансамбля наноразмерных островков бинарных соединений A₂B₆, реализующегося при синтезе из паровой фазы на подложке, охлажденной до низкой температуры (вплоть до 77 К).

2. Экспериментальная часть

Бинарные соединения A₂B₆ (CdTe и CdS), выбранные в качестве модельных объектов в силу их перспективности для опто- и микроэлектроники, синтезировались путем вакуумного испарения порошка из специального кварцевого реактора методом квазизамкнутого объема [4]. В качестве подложки использовались листочки искусственной слюды фторфлогопит. Температура подложки варьировалась от 77 К до 700 К. Вакуум поддерживался на уровне ~ 10–3 Па.

Структурные исследования проводились на электронном микроскопе ПЭМ-100 (исследования морфологии поверхности, получение информации о функциях распределения ансамбля островков в пространстве размеров) и электронографе ЭМР-100 (исследования кристаллического совершенства модельных объектов). Измерение толщины пленок с целью получения информации для построения диаграмм конденсации модельных объектов, осуществлялось на интерферометре МИИ-5.

3. Результаты эксперимента

Исследования модельных объектов включали в себя электронную микроскопию, электронографию и геометрические измерения ансамбля островков на разных стадиях его формирования, в том числе после его слияния в сплошную пленку.

На рис. 1 представлена диаграмма конденсации теллурида кадмия, соответствующая всей области исследованных температур. Правая часть рисунка описывает конденсацию при низких температурах. Здесь диаграмма конденсации достаточно ярко структурирована: содержит минимумы и максимумы. В температурных областях, соответствующих минимумам, скорость роста уменьшалась на несколько порядков. Пленки, выращенные в соответствующих режимах, отличались высоким кристаллическим совершенством (рис. 2а и б). В областях, соответствующих максимумам диаграммы конденсации, кристаллическое совершенство выращенных пленок ухудшалось (рис. 2в). Однако и здесь скорости роста пленок были ниже, чем при синтезе на нагретую подложку.

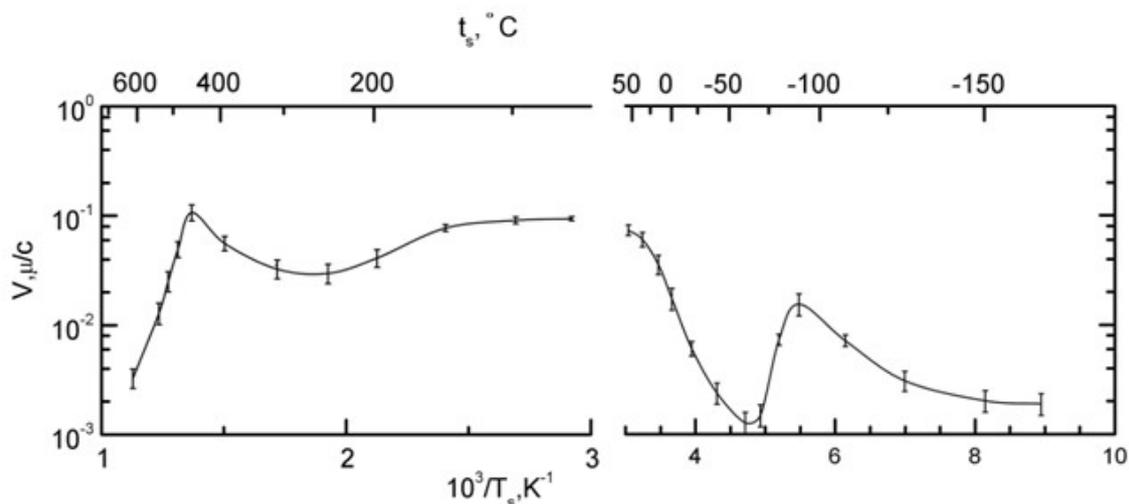


Рис. 1. Диаграмма конденсации теллурида кадмия при плотности падающего потока $\Psi = 10^{21} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$

В области высоких температур (левая часть рис. 1) диаграмма конденсации теряет структурированный характер и здесь скорости роста всегда больше, чем при синтезе на охлажденную подложку, даже при формировании эпитаксиальных пленок.

Вид диаграммы конденсации, представленный на рис. 1, является универсальным. Он подробно обсуждался в [5].

На рис. 3. представлены микрофотографии поверхности подложки на разных стадиях формирования ансамбля островков теллурида и сульфида кадмия. Начальную стадию (рис. 3а) отражает ансамбль с характерным размером островков ~ 50 нм, относительно редко расположенных на подложке. На более поздних стадиях заселенность подложки островками возрастала, но их характерный размер сохранялся (рис. 3б, в, г).

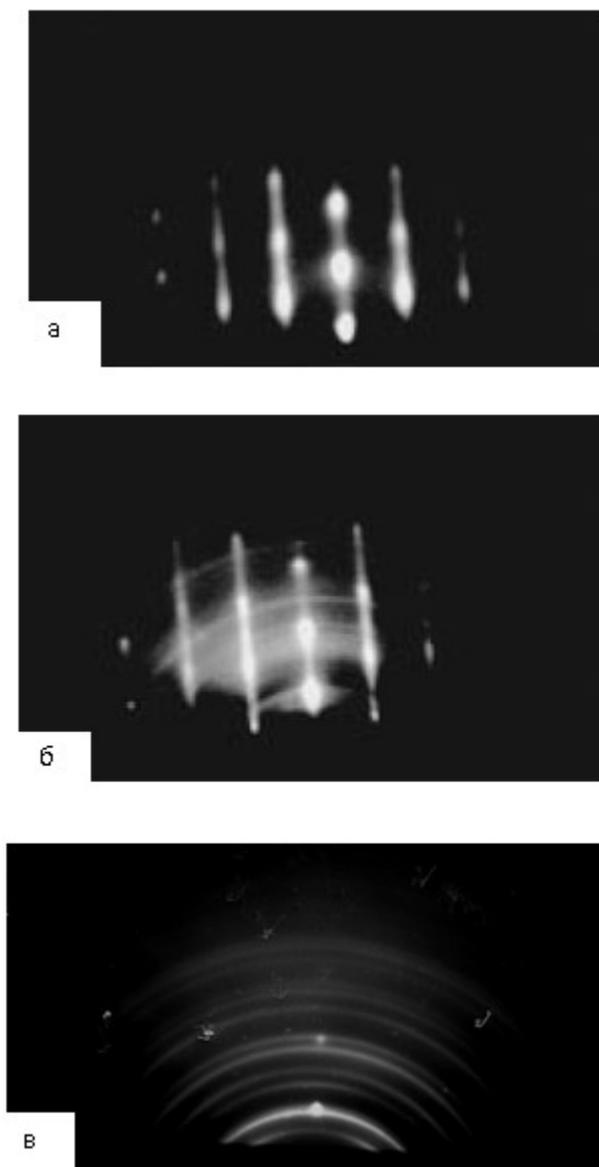


РИС. 2. Электронограмма пленки теллурида кадмия, синтезированной на подложке из слюды фторфлогопит при температуре T_s и плотности падающего потока $\Psi = 10^{21} \text{ м}^{-2}\text{с}^{-1}$: *а* — $T_s = 208 \text{ К}$; *б* — $T_s = 123 \text{ К}$; *в* — $T_s = 180 \text{ К}$

Характерный размер островков зависел от природы конденсируемого вещества. Для сульфида кадмия он возрастал почти до $\sim 100 \text{ нм}$ (рис. 3д).

Распределение ансамбля островков в пространстве размеров описывалось функцией распределения δ -образного вида, которая в процессе синтеза почти не изменялась (рис. 4). Кривая 1 на рис. 4 соответствует микрофотографии на рис. 3а; кривая 2 — рис. 3б; кривая 3 — рис. 3в. Функция распределения островков сульфида кадмия и характер ее поведения в процессе синтеза ни чем не отличались от описанного за исключением характерного размера островков. Он для сульфида кадмия возрастал до $\sim 100 \text{ нм}$.

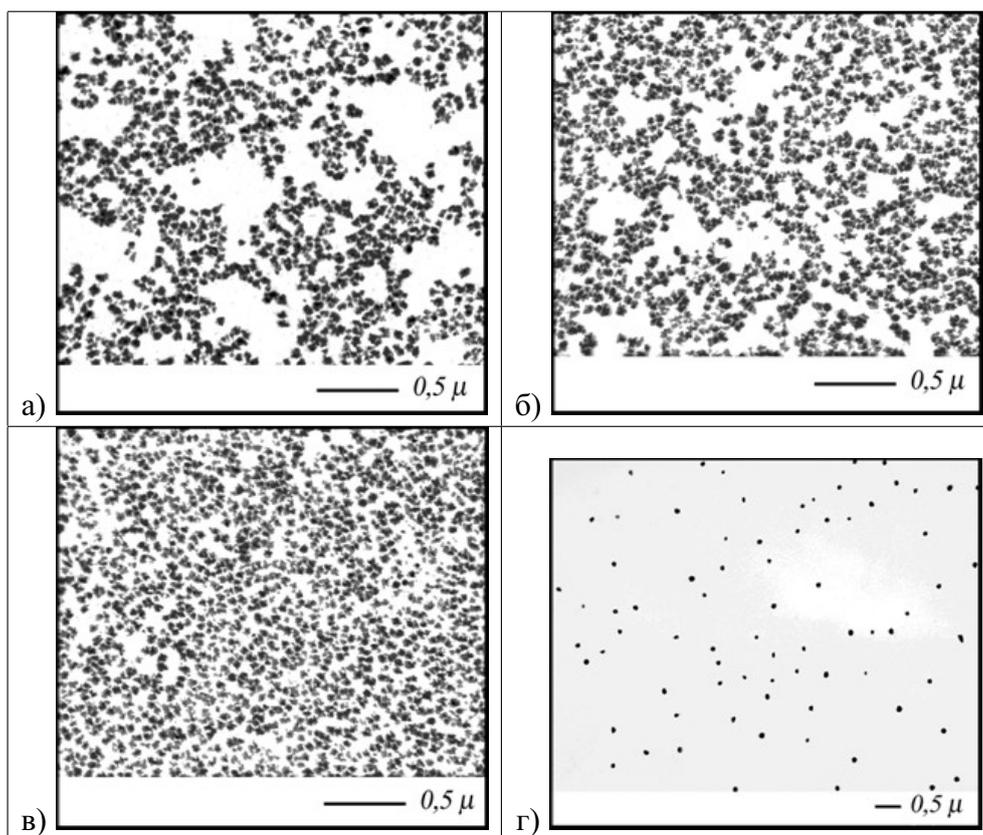


РИС. 3. Микрофотографии поверхности пленки теллурида кадмия (а, б, в) и сульфида кадмия (г) на разных стадиях роста при температуре подложки T_s : а–в: $T_s = 208$ К; г – $T_s = 145$ К. Рис. 3а и г соответствуют 1-ой стадии.

4. Обсуждение экспериментальных результатов

Первой стадией формирования конденсированной пленки принято считать адсорбцию. В обсуждаемом эксперименте адсорбируются молекул кадмия и двухатомные молекулы теллура или серы (в зависимости от синтезируемого соединения). После адсорбции частицы вовлекаются в фазовый переход. Среднее время вовлечения в фазовый переход t_p при скорости присоединения частиц к новой фазе $I_a \sim 10^{20} \text{ м}^{-1}\text{с}^{-1}$ и поверхностной концентрации адсорбированных частиц $n \sim 10^{17} \text{ м}^{-2}$ равно $t_p \sim n/I_a \sim 10^{-3} \text{ с}$ [6].

Одновременно с вовлечением в фазовый переход адсорбированные молекулы вступают в химическую реакцию [7]:



или



Среднее время вовлечения t_r в реакцию можно оценить в рамках решеточной модели:

$$t_r \sim (D_a n)^{-1} \exp(E_c/RT), \quad (3)$$

где E_c — энергия активации химической реакции; D_a — коэффициент диффузии частиц по подложке; T — температура подложки; R — универсальная газовая постоянная.

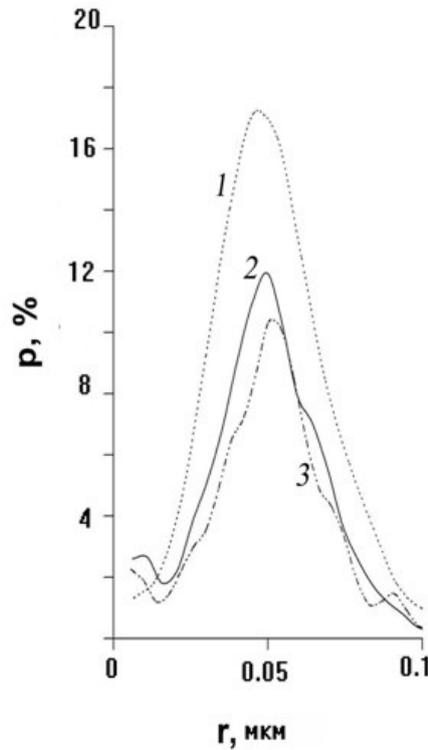


РИС. 4. Функции распределения островков в пространстве размеров на разных стадиях роста при синтезе пленки теллурида кадмия на подложке из слюды фторфлогопит при температуре $T_s = 208$ К. Кривая 1 соответствует микрофотографии на рис. 3а; кривая 2 — рис. 3б; кривая 3 — рис. 3в.

Для реакций с энергией активации $E_c \sim 17$ кДж/моль, надо полагать, характерной для реакций (1), (2) [8], при $T = 200$ К и $n \sim 10^{17}$ м $^{-2}$, при $D_a \sim 10^{-12}$ м 2 с $^{-1}$ получим $t_r \sim 0,2$ с.

Оценки t_p и t_r свидетельствуют, что для того чтобы отдельные молекулы адсорбата оказались вовлеченными в фазовый переход или вступили в химическую реакцию требуется существенное время. Однако отдельные молекулы при адсорбции на охлажденной подложке рассеивают избыточную энергию за время порядка $\sim 10^{13}$ с, т.е. за время которое значительно меньше как среднего времени вовлечения в фазовый переход, так и среднего времени вступления в химическую реакцию. Следовательно, несмотря на то, что свободная энергия бинарного соединения A_2B_6 ниже, чем свободная энергия составляющих, образование монослоя адсорбированных молекул на подложке не повлечет за собой ни фазового перехода, ни химической реакции. Слой окажется в метастабильном состоянии, а за мономолекулярной адсорбцией последует адсорбция полимолекулярная.

Молекулы, адсорбирующиеся во втором и последующих слоях, будут рассеивать избыточную энергию существенно медленнее, чем молекулы, непосредственно контактировавшие с охлажденной подложкой. Между адсорбирующимися молекулами и подложкой образуется плохо проводящий слой адсорбата, характер изменения, температуры которого описывается нестационарным уравнением теплопроводности [9]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial (i \cdot r)^2}, \quad (4)$$

где $\chi = \frac{\kappa}{c_p \cdot \rho}$ — температуропроводность; κ — теплопроводность; c_p — изобарная удельная теплоемкость; ρ — плотность; r — расстояние между ближайшими слоями адсорбата; i — число слоев в адсорбате.

Уравнение (4) при начальных условиях выражаемых δ -функцией позволяет легко оценить характерное время изменения температуры в i -м слое τ . Для этого достаточно воспользоваться средним квадратом распространения температуры $\langle (i \cdot r)^2 \rangle$:

$$\langle (i \cdot r)^2 \rangle = 2\chi \cdot \tau. \quad (5)$$

Откуда:

$$\tau = \frac{\langle (i \cdot r)^2 \rangle}{2\chi}. \quad (6)$$

Результат (6) наглядно демонстрирует, что характерное время рассеяния избыточной тепловой энергии молекулами адсорбата τ возрастает от слоя к слою. В тот момент, когда оно сравняется со средним временем вовлечения в химическую реакцию t_r , в i -м слое возникнут условия для релаксации и из него сформируется ансамбль наноразмерных островков. Если для оценки значения i , рассматривать полимолекулярный слой адсорбата как тяжелый многоатомный газ с $\chi \sim 10^{-11} \text{ м}^2\text{с}^{-1}$, молекулы вступят в химическую реакцию при $i = 100$.

Образование ансамбля островков уменьшает энергию системы за счет уменьшения объемной химической составляющей, но вместе с тем увеличивает ее за счет образования дополнительной поверхности. Однако, в ряде работ, например [3], было показано, что в подобных островках может произойти перенормировка удельной поверхностной энергии из-за кривизны поверхности, и тогда формирование трехмерных островков не очень большого объема (до $\sim 10^6$ атомов) становится предпочтительным. Подобное δ -образное распределение островков по размерам, наблюдалось нами в обсуждаемом эксперименте (рис. 4).

Реакции образования бинарных соединений А2В6 из молекул типа (1), (2) протекают с выделением большого количества теплоты (например, для CdS $\Delta H_{f,298,15}^0 = -165,1$ кДж/моль). Островки разогреваются до высокой температуры и проваливаются сквозь многослойный адсорбат. На своем пути островки «поедают» адсорбированные под ними атомы и молекулы нижних слоев и их размер оказывается зависящим от природы конденсируемого вещества. Зависимость следует из зависимости числа слоев адсорбата в момент релаксации от природы конденсируемого вещества. Реакции веществ разной природы характеризуются разными энергиями активации и, следовательно, характеризуются разными средними временами t_r .

Для оценки справедливости утверждения воспользуемся теплотами образования. Можно полагать, что соотношение между энергиями активации двух реакций будет близко к соотношению между теплотами образования продуктов соответствующих реакций.

Для CdS $\Delta H_{f,298,15}^0 = -165,1$ кДж/моль, а для CdTe $\Delta H_{f,298,15}^0 = -100,3$ кДж/моль [8]; соотношении близко к двум. Примерно так же, как показал эксперимент, соотносятся между собой характерные размеры популяции островков сульфида и теллурида кадмия.

Релаксация системы за счет уменьшения химической энергии в i -м слое не затрагивает остальные слои. Полимолекулярный, химически напряженный слой адсорбата сохраняется, но в нем оказываются вкрапленными трехмерные островки твердой фазы. Если на этой стадии прервать синтез, то адсорбат десорбируется и получится ансамбль островков небольшого размера относительно редко расположенных на подложке (рис. 3а).

Если же продолжить синтез, то на полимолекулярном слое адсорбата вновь сформируется i -й слой, атомы и молекулы которого способны вступить в химическую реакцию, произойдет новая релаксация и возникнет новая популяция трехмерных островков примерно того же размера, но расположенных уже значительно плотнее на подложке (рис. 3б). Процесс будет повторяться до тех пор, пока популяция островков не сольется в сплошную пленку. После ее возникновения все повторится заново: сформируется новый полимолекулярный химически напряженный слой адсорбата, произойдет периодическая релаксация с уменьшением химической энергии в некотором i -м слое и, наконец, сформируется новый слой пленки и т.д.

Предлагаемая модель объясняет всю совокупность выявленных экспериментальных фактов. Кроме δ -образного распределения и малого характерного размера островков она объясняет причину низкой скорости роста пленки при низких температурах (рис. 1). Сказывается температура поверхности полимолекулярного слоя адсорбата. Ее значение достаточно для десорбции конденсирующихся из паровой фазы атомов и молекул, но не достаточно для возникновения ассоциатов, препятствующих десорбции согласно классической модели [10]. Образование ассоциатов связано с относительно медленным процессом — диффузией, а десорбция происходит в результате колебательного движения адсорбированных частиц вдоль направления сил притяжения. Период таких колебаний составляет величину порядка $\sim 10^{-13}$ с.

Механизм зарождения, предложенный настоящей моделью, близок модели Странского – Крастанова [11]. И там и тут зарождение происходит на энергетически напряженном слое, и там и тут релаксация избыточной энергии происходит за счет образования трехмерных островков. Но есть и отличия. Главные из них заключаются в природе напряженного слоя и энергии. Если в модели Странского – Крастанова энергетически напряженный слой представляет собой тонкую твердую пленку, то в обсуждаемой модели это полимолекулярный слой адсорбата; если в первой модели при релаксации уменьшается упругая энергия, то во второй уменьшается энергия химическая.

5. Заключение

Экспериментальные данные, характеризующие эволюцию ансамбля наноразмерных островков при криохимическом синтезе бинарных соединений A_2B_6 из паровой фазы, удовлетворительно описываются моделью нуклеации трехмерных островков образующихся на поверхности химически напряженного слоя полимолекулярного адсорбата. Движущей силой процесса зарождения является избыточная химическая энергия, уменьшающаяся при нуклеации за счет вступления молекул поверхностного слоя в химическую реакцию.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №12-03-00711-а).

Литература

- [1] Гусаров В.В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции // Журн. общей химии. — 1997. — Т. 67, № 12. — С. 1959–1964.
- [2] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Особенности процесса фазообразования в нанокompозитах // Журн. общей химии. — 2010. — Т. 80, № 3. — С. 326–328.
- [3] Леденцов Н.Н., Устинов В.М. и др. Гетероструктуры с квантовыми точками: получение, свойства, лазеры // ФТП — 1998. — Т. 32, № 4. — С. 385–409.
- [4] Калинин И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.В. Эпитаксиальные пленки соединений A_2B_6 — Л: ЛГУ, 1978. — 381 с.

- [5] Беляев А.П., Рубец В.П., Калинин И.П., Нуждин М.Ю. Эффекты упорядочения ансамбля дисперсных частиц в слабом поле упругих напряжений подложки при конденсации из паровой фазы в резко неравновесных условиях // Журнал физической химии. — 2003. — Т. 77, № 10. — С. 1883–1888.
- [6] Кукушкин С.А., Осипов А.В. Процессы конденсации тонких пленок // УФН — 1998. — Т. 168, № 10. — С. 1083–1116.
- [7] Kukushkin S.A., Osipov A.V. Kinetics of thin film nucleation from multi-component Vapor // J. Phys. Solids. — 1995. — V. 56, No. 6. — P. 831–838.
- [8] Physics and Chemistry of II – VI Compounds / Edited by M. Alen end J.S. Prener. — New York: General Electric Research and Development Center Schenectady, 1967. — 587 p.
- [9] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Теория упругости. Т. VII. — М: Наука, 1987. — 246 с.
- [10] Handbook of Thin Film Technology edited by I. Leon Maissel and Reinhard Glang. — McGraw Hill Hook Company, V.I, 1970. — 662 p.
- [11] Кукушкин С.А., Осипов А.В., Шмитт Ф., Хесс П. Зарождение когерентных островков при росте Странского–Крастанова, индуцированное упругими напряжениями // ФТП — 2002. — Т. 36, № 10. — С. 1177–1185.

**ABOUT MECHANISM OF INITIAL STAGE OF FORMATION
OF NANOSTRUCTURES IN THE CONDITIONS OF SUPER-LOW
TEMPERATURES**

A.P. Belyaev, V.P. Rubets, V.V. Antipov, N.S. Bordei

It is reported about results of the study of processes of nucleation at the synthesis of binary compounds A_2B_6 from vapor phase on the substrate cooled by liquid nitrogen. It is presented curves of condensation, electron diffraction patterns, microphotographs of the surface and distribution functions of group of islands - nucleation centers on the earlier stages of growth of nano-sized system. The results are rationalized in frame of model of the type of Stranskoi-Krastanov one, modified for excess chemical energy.

Keywords: nano-particles, cryochemical synthesis, nucleation, Stranskoi-Krastanov model, A_2B_6 compounds, structural studies.

Alexei Belyaev – Saint Petersburg State Chemical-Pharmaceutical Academy, Saint Petersburg, Russia, head of the department, professor, doctor of technical sciences, Belyaev@lti-gti.ru, Alexei.Belyaev@pharminnotech.com

Vladimir Rubets – Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia, associate professor, candidate in sciences

Vladimir Antipov – Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia, head of the laboratory

Nikolai Borei – Saint Petersburg State Chemical-Pharmaceutical Academy, Saint Petersburg, Russia, post graduate student

УДК 621.315.592

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Y-Fe-Si-O

И. Е. Грачева, К. Г. Гареев, В. А. Мошников, В. И. Альмяшев

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»
им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия

kggareev@yandex.ru, iegrachova@mail.ru

PACS 61.46.+w; 61.46.-w

Золь-гель методом получены пленочные наноструктурированные материалы и порошки-ксерогели из золь на основе системы Y-Fe-Si-O. Проведены исследования свойств нанокпозиционных материалов методами атомно-силовой микроскопии, рентгеновской дифрактометрии, тепловой десорбции азота.

Ключевые слова: нанокпозиционные материалы, золь-гель технология, железиттриевый гранат.

1. Введение

Исследование свойств вещества, находящегося в наноразмерном состоянии, вызывает повышенный интерес и имеет большое значение как для развития фундаментальной науки, так и для практического применения таких наноматериалов в устройствах нано- и микросистемной техники [1]. Уменьшение характерных размеров частиц до величин, соответствующих значению длины волны де Бройля в твердом теле, приводит к квантованию энергетических уровней и сильному изменению поляризуемости частиц. Происходящее при этом возрастание роли релаксации поверхностных атомов сопровождается изменением электронной структуры точечных дефектов. При уменьшении диаметра частиц отношение площадей их поверхностей к внутреннему объему повышается, растет доля поверхностных атомов. Это приводит к изменению условий фазовых равновесий, уменьшению значений температур плавления, к изменению пределов растворимости, к сдвигу фононного спектра в область коротких длин волн, к изменению каталитических свойств, образованию наночастиц и другим эффектам. Это предопределяет принципиальные возможности создания новых наноматериалов с уникальными физико-химическими свойствами [2].

В последние годы уникальные оптические и магнитные свойства наночастиц на основе редкоземельных элементов сделали их центром исследований и разработок [3]. В частности наноматериалы на основе редкоземельных элементов вызывают большой интерес ученых в области биологических наук и медицины [4–6]. Развитие молекулярной и клеточной биологии требует совершенствования аналитических методов. Серьезной проблемой остается пространственное и временное разрешение при изучении откликов клетки. Для детектирования биомолекул и получения биоизображений исследователи стали активно использовать наночастицы, легированные ионами редкоземельных металлов. Эти материалы обладают уникальными оптическими свойствами и биосовместимостью [7–9]. В недавно опубликованном обширном обзоре французских учёных обсуждаются различные варианты применения наночастиц на основе редкоземельных элементов *in vitro*, а также в живых клетках и мелких животных [10].

Материалы с добавками ионов редкоземельных металлов уже довольно давно применяются в оптоэлектронике и светотехнике. Редкоземельные ионы, испускающие свет, являются активаторами, а матрица (чаще всего оксид) – сенсбилизатором. Спектроскопические свойства материала (абсорбция, длина волны излучения, эффективность перехода) главным образом определяются природой редкоземельных элементов. Особые свойства оксидных соединений редкоземельных элементов, в том числе эрбия, во многом обуславливаются наличием незаполненных электронных оболочек у атома (катиона), причем соответствующие им энергетические уровни остаются дискретными и в составе твердого тела. Благодаря этой особенности оптоэлектронные устройства на основе легированных редкоземельными металлами стекол получили широкое распространение, особенно в сфере телекоммуникаций в составе усилителей излучения в оптических волокнах дальних линий связи.

Сложные оксидные соединения, содержащие оксиды редкоземельных элементов [11, 12] интересны и находят широкое применение в электронике. Ферриты-гранаты [13–16], обладающие сверхузкой линией ферромагнитного резонансного поглощения, примерно на порядок уже величины, характерной для ферритов-шпинелей [17]. Основная область применения данных материалов – тонкие магнитные пленки [18] для логических схем на цилиндрических магнитных доменах и магнитостатических волнах [19].

Композитные плёночные структуры [20, 21] содержащие механически связанные слои феррита и пьезоэлектрика перспективны для создания на их основе сверхвысокочастотных (СВЧ) устройств, перестраиваемых по частоте как магнитным, так и электрическим полем [22, 23].

В качестве магнитного слоя структур для диапазона частот до 20 ГГц обычно используют монокристаллические плёнки железиттриевого граната [24, 25], обладающие рекордно малыми магнитными потерями.

Получение оксидов редкоземельных металлов в кристаллической форме сопряжено с определенными трудностями, обусловленными тугоплавкостью вещества [26, 27], поэтому получение сложных многокомпонентных систем на их основе из порошков исходных оксидов требует дорогостоящего оборудования, позволяющего достичь высоких температур вплоть до 1500 °С и выше. Одним из путей решения этой задачи может быть золь-гель метод синтеза [28–34], позволяющий существенно понизить температуру образования.

Кроме совершенства самого феррограната иттрия, важным оказывается содержание и вид диэлектрической матрицы, выполняющей несколько функций: ограничение и задание формы кристаллитов феррита, стабилизация наноразмерных частиц функционального компонента и недопущение их агломерации, а также обеспечение высокого удельного сопротивления материала в целом для минимизации потерь на проводимость и вихревые токи.

2. Цель работы

Целью данной работы являлось изучение особенностей получения золь-гель методом композиционных наноматериалов, содержащих оксиды железа, иттрия и диоксид кремния.

3. Золь-гель синтез

Исходные компоненты, использованные для приготовления золь, представляли собой легко гидролизующиеся соединения, которые в результате взаимодействия с водой образовывали полимолекулы или полисольватированные группы. Для получения пленочных наноструктур на основе диоксида кремния был выбран представитель алкоксисоединений

— этиловый эфир ортокремневой кислоты (ТЭОС, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$). Растворы ТЭОС обуславливали пленкообразующие качества и способность к растеканию по поверхности подложек. Возможно проведение реакций гидролиза и поликонденсации ТЭОС в присутствии источников металлооксидов в виде солей, что существенно расширяет возможности метода получения многокомпонентных оксидных материалов на основе диоксида кремния. В работе в качестве источников металлооксидов были выбраны неорганические соли железа (III) ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и иттрия ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), которые растворяли в изопропиловом спирте. Приготовленные золи наносили на поверхности кремниевых подложек, предварительно обработанных в ацетоне, спирте и деионизированной воде под воздействием ультразвука, распределяли с помощью центрифуги (3000 об/мин) и подвергали термической обработке при температурах от 800 до 1100 °С. Порошки ксерогелей получали из золь. Перевод золь в гелеобразное состояние осуществлялся путем введения 10 % водного раствора аммиака. Полученные влажные гели подвергали предварительной сушке при комнатной температуре. Технологический процесс завершал отжиг при температуре 800 до 1100 °С.

4. Наноматериалы с иерархической структурой

В последние годы активно проводятся фундаментальные и практические исследования по разработке новых функциональных иерархических материалов [25–28]. В научной литературе этот новый подход все чаще называют «модулярным принципом материаловедения». Для неорганического материаловедения микро- и наносистем применение такого подхода означает, что материалы собираются последовательно из «модулей» разного уровня. При этом модули организованы таким образом, что сами состоят из элементов меньшего масштаба и служат «элементами-кирпичиками» для модулей более высокого уровня. В процессах самоорганизации и самосборки каждого из иерархических уровней, как правило, изменяются силы взаимодействия, определяющие характер строения. Иерархическая архитектура функционального материала позволяет в рамках единой технологической платформы создавать материалы с большим разнообразием новых «полезных» характеристик, управляя составом или строением субструктур на одном или нескольких уровнях иерархической архитектуры.

Наглядное пояснение сущности такой иерархической самосборки можно сделать при использовании простейшего геометрического фрактала Жюльена. Регулярный фрактал Жюльена имеет значение фрактальной размерности Хаусдорфа–Безиковича в 2D-пространстве $D = \ln 7 / \ln 3$ (рис. 1). Трехмерный аналог фрактала Жюльена характеризуется размерностью $D = \ln 13 / \ln 3$.

Из рис. 1 видно, что фрактал Жюльена нагляден для понимания принципиальной возможности получения материалов с рядом калиброванных значений размеров пор, а, соответственно, и с новыми свойствами. Материалы, содержащие системы пор разного размера представляют большой интерес (как нанореакторы с разной ролью капиллярных явлений, с эффективными каналами доставки и отвода продуктов реакций, с модифицированными адсорбционными центрами, с ионогенными функциональными группами и др.).

Следует отметить, что в существующую классификацию пор по ИЮПАК (микропоры, мезопоры, макропоры) положены особенности адсорбции, десорбции водяных паров в зависимости от размеров пор. В макропорах (размер более 50 нм) происходит обратимая моно- и полимолекулярная адсорбция подобно наблюдаемой в макротелах, в мезопорах (с размерами 2–50 нм) — существенную роль играет капиллярная конденсация. В микропорах (размер менее 2 нм) происходит объемная конденсация.

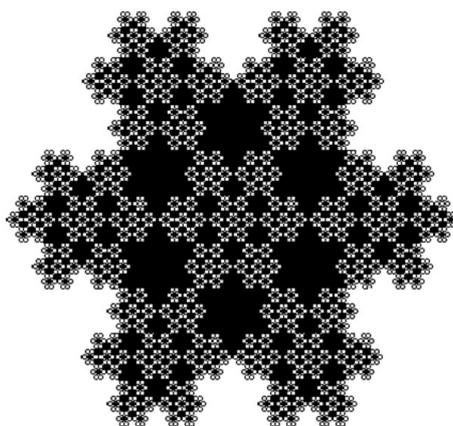


Рис. 1. Модель геометрического фрактала по Жюльену

В наноматериалах с иерархической структурой пор адсорбция происходит одновременно в порах всех типов вплоть до полного заполнения микропор. В микропорах потенциал адсорбции повышен из-за сложения дисперсионных потенциалов близко расположенных стенок пор, что приводит к повышению теплоты адсорбции и заполнению таких пор при малых относительных давлениях. Далее адсорбция продолжается в мезо- и макропорах по механизмам полимолекулярной адсорбции, затем в мезопорах начинается капиллярная конденсация при продолжающейся полимолекулярной адсорбции в крупных мезо- и макропорах. После предельного заполнения мезопор продолжается лишь полимолекулярная адсорбция на поверхности макропор.

5. Исследование удельной площади поверхности наноматериалов с иерархической структурой

Значения удельной поверхности нанокомпозитов рассчитывались с помощью уравнения Брунауэра – Эммета – Теллера. Для определения удельной ёмкости монослоя, которая использовалась для расчета величины удельной поверхности, измерялось количество адсорбированного газа при четырех относительных парциальных давлениях газа-адсорбата азота 0,06; 0,09; 0,15 и 0,20. Градуировку прибора СОРБИ производили с использованием стандартных образцов (Al_2O_3), предоставленных фирмой «МЕТА», с известной удельной поверхностью $67 \text{ м}^2 / \text{г}$.

На рис. 2 приведена зависимость удельной площади поверхности от мольного содержания иттрия для порошков, отожженных при $800\text{--}1100 \text{ }^\circ\text{C}$, на основе систем $zA - (1-z)Si$ (мол. %), где $A - (Fe_xY_{1-x})$, z — мольная доля (Fe_xY_{1-x}) , x и $1 - x$ — мольные доли окисляемых элементов (железа и иттрия, соответственно). Выявлено, что повышение доли иттрия в композитах вызывает разрыхление структуры, что, по-видимому, можно объяснить несколько меньшими размерами кристаллитов, содержащих иттрий, а также возрастанием содержания сложных оксидных фаз, в том числе феррата и феррита иттрия.

Обнаружено, что существенное влияние на морфологию поверхности и микроструктуру оказывает температура отжига материалов и содержание доли кремния в нанокомпозите. Показано, что увеличение доли кремния в нанокомпозите на 10 % приводит к увеличению на 90 % удельной поверхности образцов (на рис. 2 кривые для образцов состава $0,1(Fe_{0,3}Y_{0,7})-0,9Si$ и $0,2(Fe_{0,3}Y_{0,7})-0,8Si$), отожженных при температуре $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

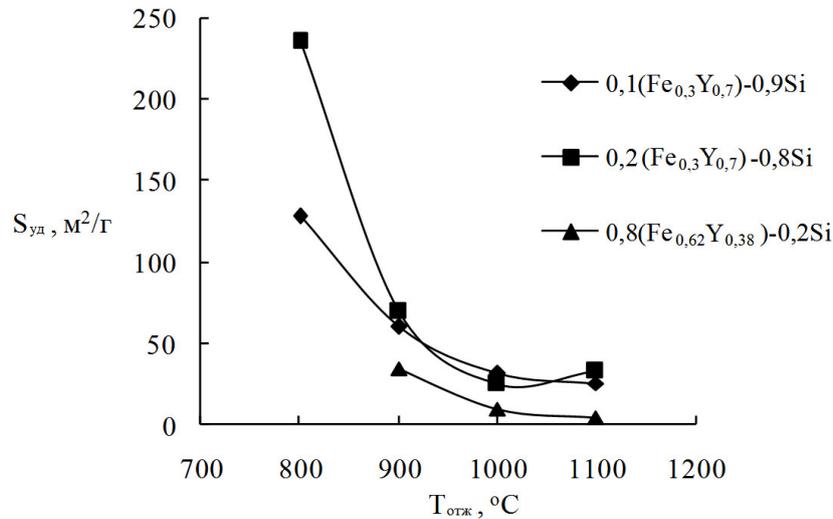


РИС. 2. Зависимость удельной площади поверхности от температуры отжига для образцов различного состава

Дальнейшее увеличение температуры отжига нанокмпозиционных материалов не приводит к существенному изменению величины удельной поверхности образцов (на рис. 2 кривые для образцов состава $0,1(\text{Fe}_{0,3}\text{Y}_{0,7})-0,9\text{Si}$ и $0,2(\text{Fe}_{0,3}\text{Y}_{0,7})-0,8\text{Si}$).

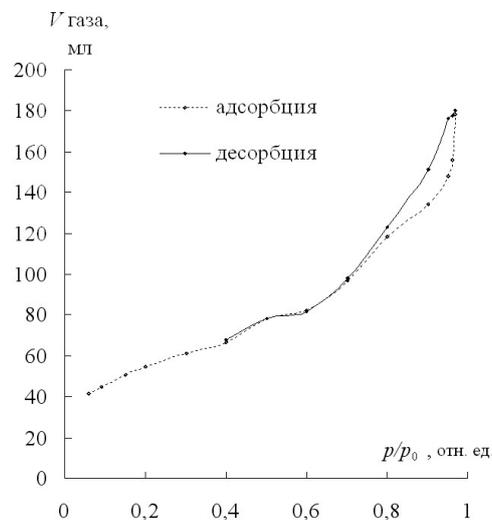


РИС. 3. Полные изотермы адсорбции и десорбции

На рис. 3 представлена полная изотерма адсорбции-десорбции, имеющая петлю гистерезиса, нижняя ветвь которой характеризует процесс адсорбции азота при последовательном добавлении газа в систему, а верхняя ветвь — процесс десорбции азота. Приведенная изотерма характеризует образец как мезопористый и позволяет оценить распределение пор по размерам. Гистограмма распределения пор по диаметрам (рис. 4) показывает наличие микро-, мезо- и макропор. Диаграммы распределения относительного объема пор по их диаметру свидетельствуют о том, что основной вклад в площадь удельной поверхности образцов вносят микропоры с размером менее 2 нм. Доля микропор составляет до 50 % от общего объема.

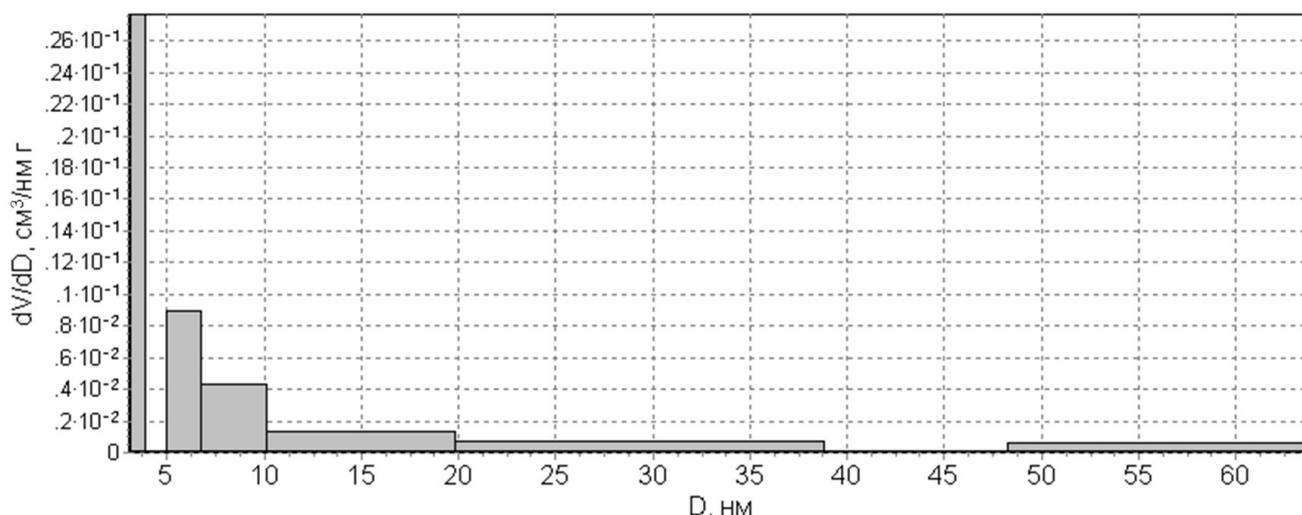


РИС. 4. Гистограмма распределения мезопор по диаметрам

6. Исследование нанокомпозитов, сформированных в условиях нуклеофильного роста и спиnodального распада, методом атомно-силовой микроскопии

Нужно отметить, что реакции химической полимеризации в золях происходили в кислой среде. При протекании практически необратимых реакций поликонденсации происходил рост фрактальных агрегатов [28, 35] и уменьшение количества возможных перестановок между частицами при закреплении их на остове фракталов. Это приводит к уменьшению энтропии смешения ΔS^{CM} , что в свою очередь, обуславливает увеличение значения энергии смешения (изменение энергии Гиббса) $\Delta G^{CM} = \Delta H^{CM} - T\Delta S^{CM}$ (где ΔH^{CM} — энтальпия смешения, ΔS^{CM} — энтропия смешения, T — температура), соответствующее разности между свободной энергией идеального раствора $G_{(P)}$ и свободной энергией механической смеси компонентов $G_{(MEX)}$: $\Delta G^{CM} = G_{(P)} - G_{(MEX)}$.

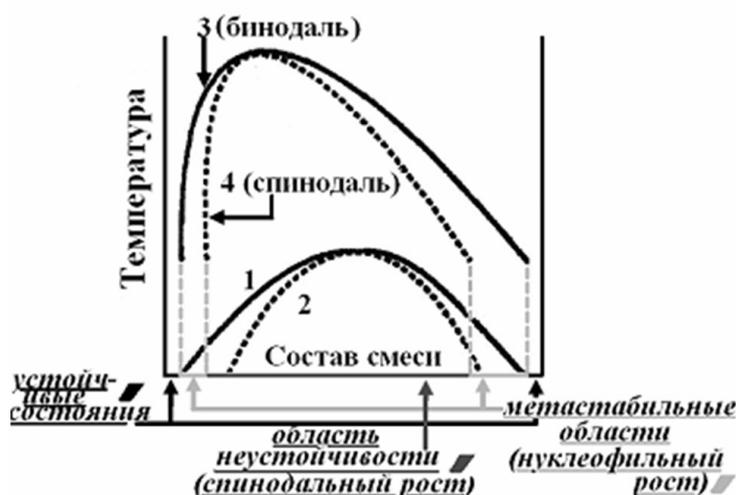


РИС. 5. Общий вид фазовых диаграмм для полимерной системы

Таким образом, увеличение свободной энергии системы ΔG^{CM} может происходить как при охлаждении (рис. 5, кривые 1 и 2) за счет концентрационного переохлаждения, так

и при полимеризации (рис. 5, кривые 3 и 4), происходящей во время созревания полимерных зольей и распределения их на поверхности подложек с помощью центрифуги. При полимеризации изменяется характер фазовых диаграмм, проявляющийся в эффекте деформации бинадали и спинодали, указывающей на границу полной неустойчивости однофазной системы (рис. 5, смещение влево и вверх в координатах «Т-состав смеси» бинадали из положения 1 в положение 3 и спинодали из положения 2 в положение 4). При созревании полимерных растворов (зольей) изменяется поляризуемость полимеров. Это дополнительно приводит к возрастанию энтальпии смешения ΔH^{CM} . Система перестает быть термодинамически устойчивой при положительных значениях свободной энергии смешения ΔG^{CM} . Фазовые диаграммы смеси двух неорганических полимеров [36] могут иметь как верхнюю (рис. 5), так и нижнюю критическую температуру смешения, предсказанную теорией Флори-Хаггинса [37]. Смешение взаимно нерастворимых полимеров приводит к образованию гетерофазной системы, т.е. дисперсии одного полимера в матрице другого.

Наличие метастабильной и нестабильной областей на фазовой диаграмме (рис. 5) предопределяет возможность двух механизмов формирования гетерофазных наносистем: нуклеофильный и спиноподальный. В условиях спиноподального распада происходит переход однофазной в гетерофазную систему. В районе купола бинадали все развивается так же, как в обычных (несвязанных) системах, с той разницей, что распад происходит не на две фазы с высокой и малой концентрацией, а на чистый растворитель и концентрированный гель. Выглядит это явление как выжимание из структурной сетки растворителя и именуется синерезисом. Высвобождение растворителя из полимерной сетки геля приводит к образованию системы пор.

Исследования морфологии полученных золь-гель методом пленочных нанокomпозитов проводились с применением «полуконтактной» колебательной методики атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью нанолaborатории Ntegra Terra. Для диагностики поверхности полученных образцов в работе использовались зондовые датчики с кантилевером в виде балки прямоугольного сечения серий NSG 01 компании NT-MDT с резонансной частотой 150 кГц. В работе АСМ-кадры представляли собой квадратные матрицы, имеющие размер 256 на 256 элементов.

В работе зафиксировано образование сферических форм, сформированных в условиях нуклеофильного роста (рис. 6, размер области сканирования 40 мкм × 40 мкм), причем сферические области представляли мезопористые корпускулярные системы (рис. 7, размер области сканирования 4,5 мкм × 4,5 мкм), где порами являются промежутки между наночастицами.

В работе проведено исследование влияния времени выдержки золя на морфологию нанокomпозитов. По мере увеличения времени выдержки золя средний молекулярный вес полимеризующихся веществ в растворе возрастает. Выявлено, что молекулярно-массовое распределение неорганических полимерных цепей в золе оказывает значительное влияние на надмолекулярную структуру нанокomпозитов. Показано, что чем длиннее полимерные цепи в золе, тем сильнее тенденция к спиноподальному распаду. Выявлено, что по мере увеличения выдержки золя вокруг сферических образований появляются поры (рис. 8, размер области сканирования: а) 20 мкм × 20 мкм, б) 4 мкм × 4 мкм). Дальнейшее увеличение полимерных цепей в золе приводит к эволюционированию сферических образований к иерархическим перколяционным пористым структурам, в которых перешейки между порами являются также пористыми (рис. 9, размер области сканирования: а) 40 мкм × 40 мкм, б) 20 мкм × 20 мкм, в) 10 мкм × 10 мкм).

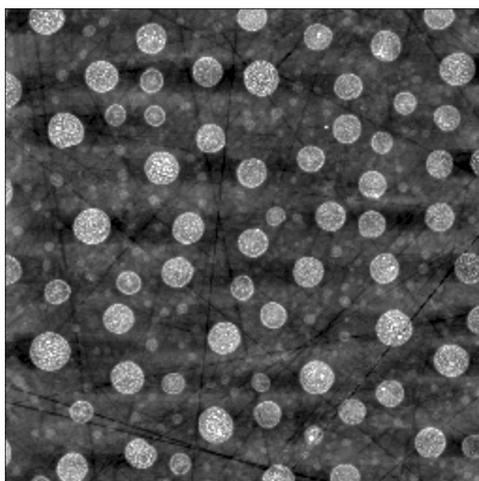


РИС. 6. АСМ-изображение поверхности образца, размер области сканирования 40×40 мкм²

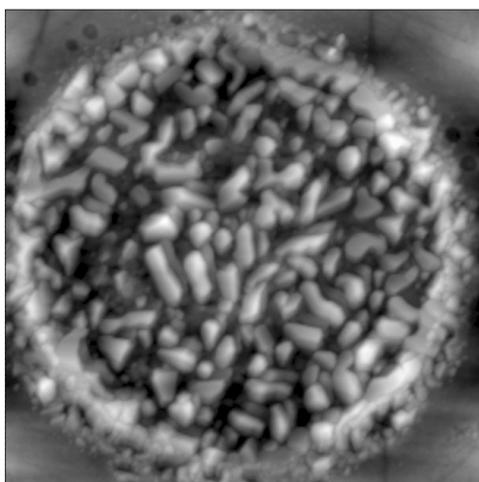


РИС. 7. АСМ-изображение поверхности образца, размер области сканирования $4,5 \times 4,5$ мкм²

7. Рентгенофазовый анализ

РФА порошков был выполнен на установке ДРН «Фарад» («НТЦ Экспертцентр»). Картины рентгеновской дифракции, полученные от образцов среднего окисляемого состава $0,8(\text{Fe}_{0,62}\text{Y}_{0,38})-0,2\text{Si}$ с различной температурой отжига, представлены на рис. 10. Обнаружено, что завершение формирования кристаллической фазы иттриевого феррограната при данных условиях происходит при температуре около 1100 °С, при этом в порошке также присутствуют феррат иттрия YFeO_3 , α -оксид железа-III и оксид иттрия. Исходя из сопоставления относительных интенсивностей рефлексов различных содержащихся фаз, можно заключить, что выбранное изначально соотношение между железом и иттрием (62 мол. % Fe, 38 мол. % Y в золе) не является оптимальным с точки зрения доли фазы $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в конечном продукте синтеза. Более того, эти же данные говорят о преобладании в порошке оксида железа и феррата иттрия над иттриевым феррогранатом. Также на рентгенограммах имеются пики неидентифицированных фаз.

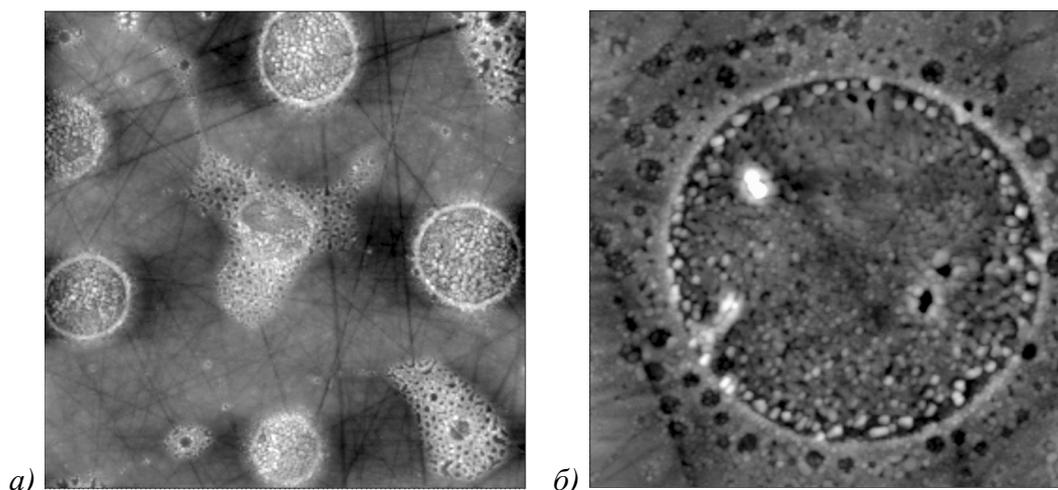


Рис. 8. АСМ-изображение поверхности образца при увеличении времени выдержки золя до 96 часов, размер области сканирования: *a* — 20×20 мкм², *б* — 4×4 мкм²

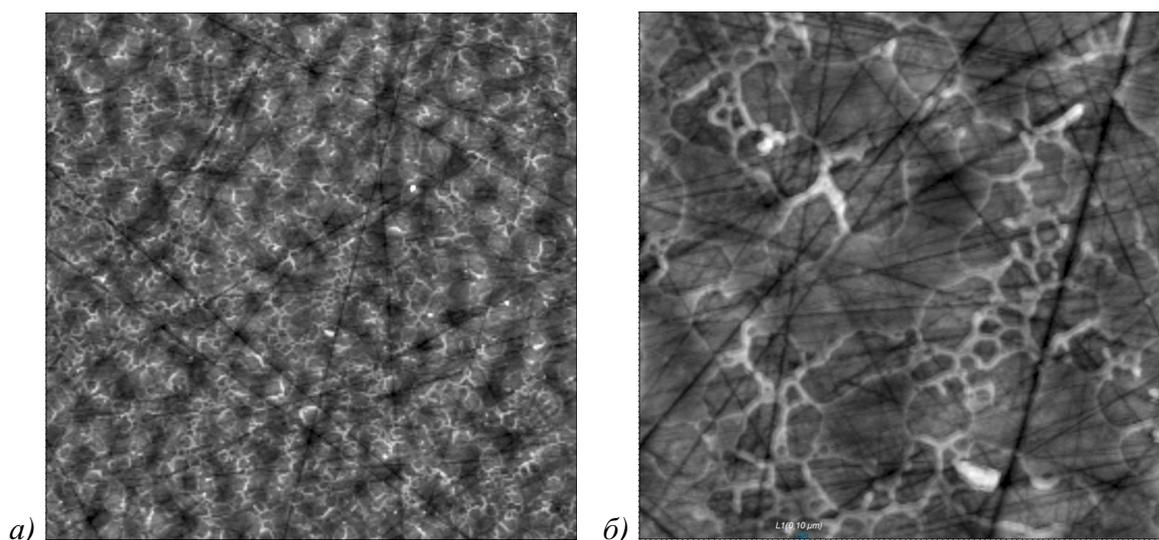


Рис. 9. АСМ-изображение поверхности образца при дальнейшем увеличении времени выдержки золя (несколько недель), размер области сканирования: *a* — 40×40 мкм², *б* — 10×10 мкм²

В дальнейшем была предпринята попытка повысить содержание феррограната иттрия путем подбора оптимального соотношения между иттрием и железом в золе. Результаты анализа фазового состава приведены на рис. 11. Можно видеть, как при повышении доли иттрия от 20 до 70 мол. % интенсивность пиков рефлексов от фазы $Y_3Fe_5O_{12}$ возрастает, и в образце со средним окисляемым составом $0,8(Fe_{0,3}Y_{0,7})-0,2Si$ наблюдаются преимущественно рефлексы от фаз феррита ($Y_3Fe_5O_{12}$) и феррата иттрия ($YFeO_3$), а интенсивность рефлексов оксида железа снижается. Согласно диаграммам состояния при подобном соотношении между иттрием и железом в условиях термодинамического равновесия из расплава должны кристаллизоваться $YFeO_3$ и твердый раствор на основе Y_2O_3 [26, 27]. Однако, используемый в работе метод синтеза, основанный на осаждении оксидных фаз из спиртовых растворов, может протекать в неравновесных условиях, поэтому полученный

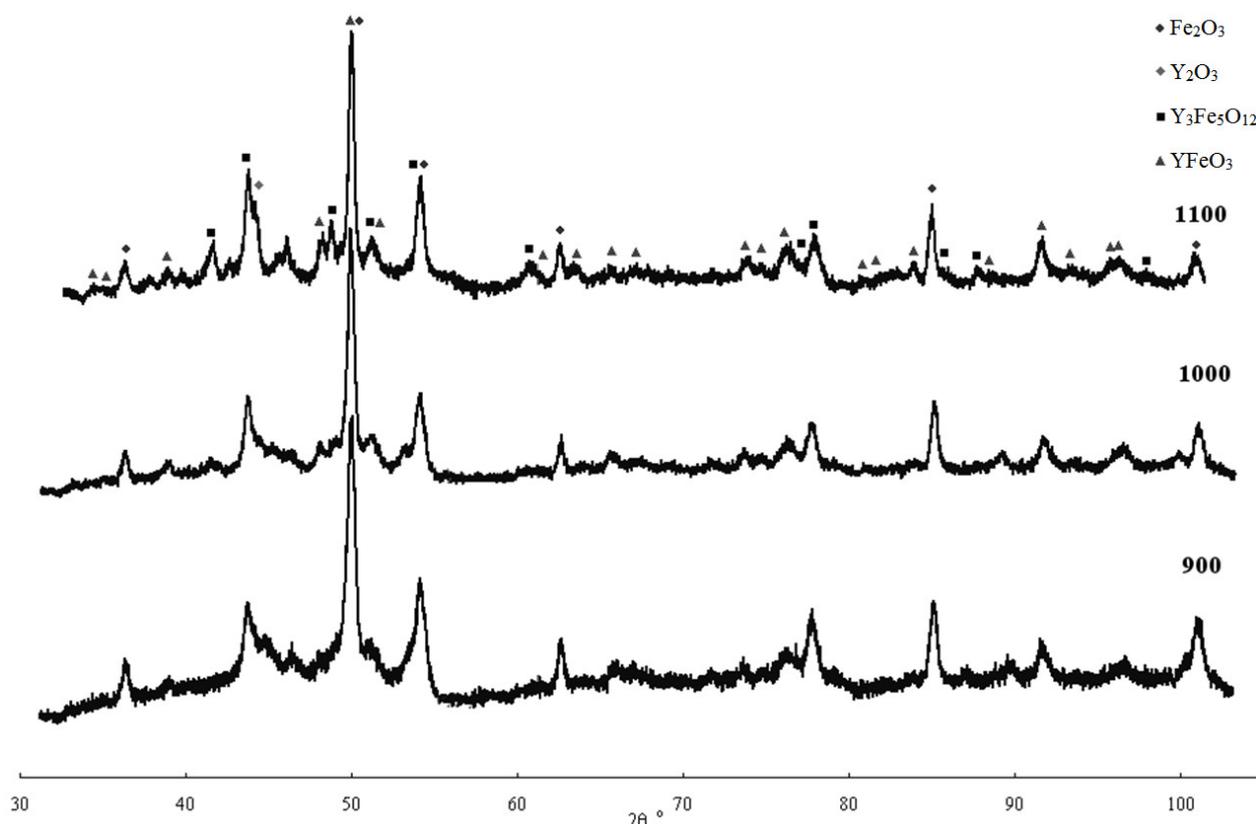


Рис. 10. Рентгенограммы порошков, отожженных при различной температуре

результат не является прямым противоречием. Кроме того, при переходе к наноразмерному состоянию вещества его физико-химические свойства могут существенно измениться, во многом благодаря многократному повышению соотношения между объемом и площадью поверхности частиц, возможен переход к суперпарамагнитному состоянию.

При содержании в золе 90 мол. % кремния отжиг при температурах до 1000 °С приводит к образованию рентгеноаморфных фаз с характерным интенсивным гало в области малых углов, а повышение температуры отжига до 1100 °С дает на дифрактограмме ярко выраженные рефлексы α -кварца (гексагональная модификация, пространственная группа $R\bar{3}_221$) (рис. 12).

В работе было исследовано изменение фазового состава, происходящие при значительном увеличении содержания аморфной диэлектрической фазы диоксида кремния. Рентгеновские дифрактограммы порошков среднего окисляемого состава $0,2(\text{Fe}_{0,7}\text{Y}_{0,3})-0,8\text{Si}$, отожженных при 900, 1000 и 1100 °С, приведены на рис. 13. Показано, что формирование кристаллических фаз феррита и феррата иттрия происходит в диапазоне температур между 1000 и 1100 °С, что соответствует ранее полученным результатам для образцов с 20 %-мольной долей кремния в золе.

8. Заключение

По результатам измерения удельной площади поверхности методом тепловой десорбции было показано, что максимально развитая поверхность порошков достигается при увеличении содержания иттрия и кремния в золе.

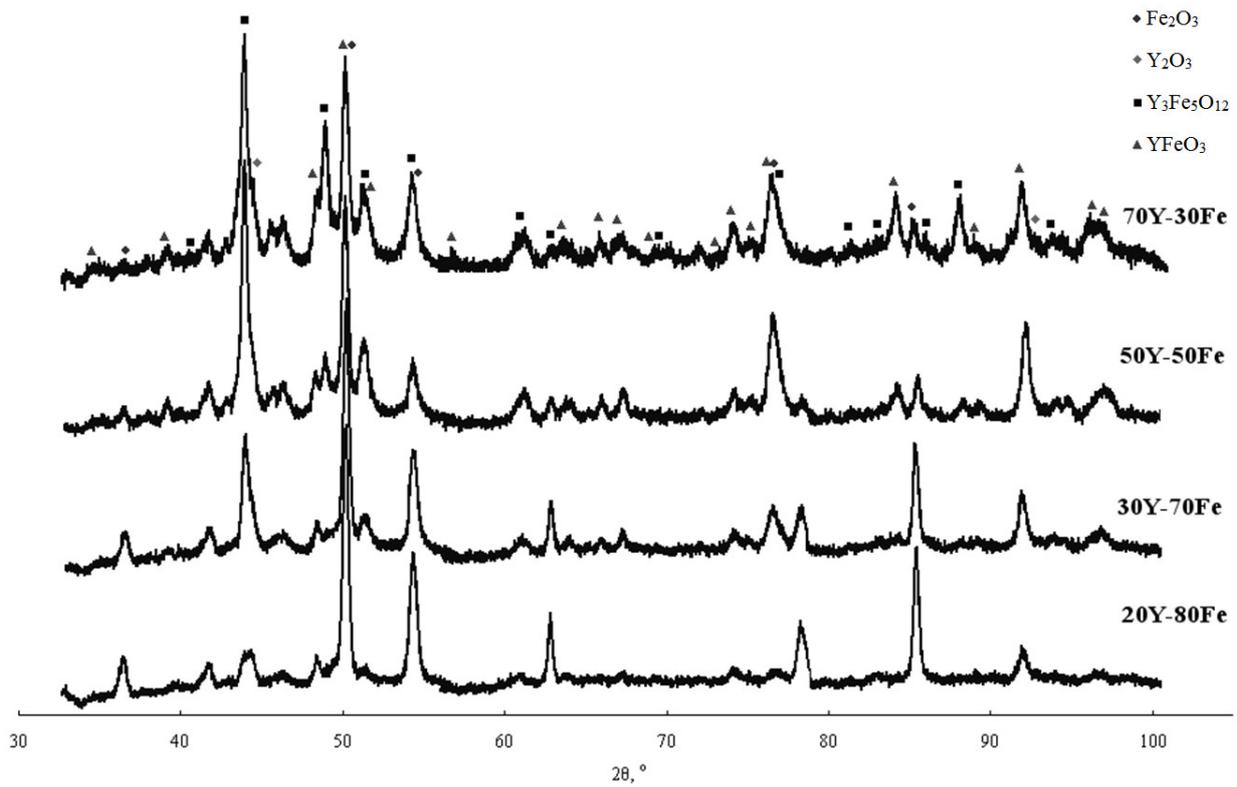


РИС. 11. Рентгенограммы порошков, приготовленных из золь с различным мольным соотношением между металлическими компонентами

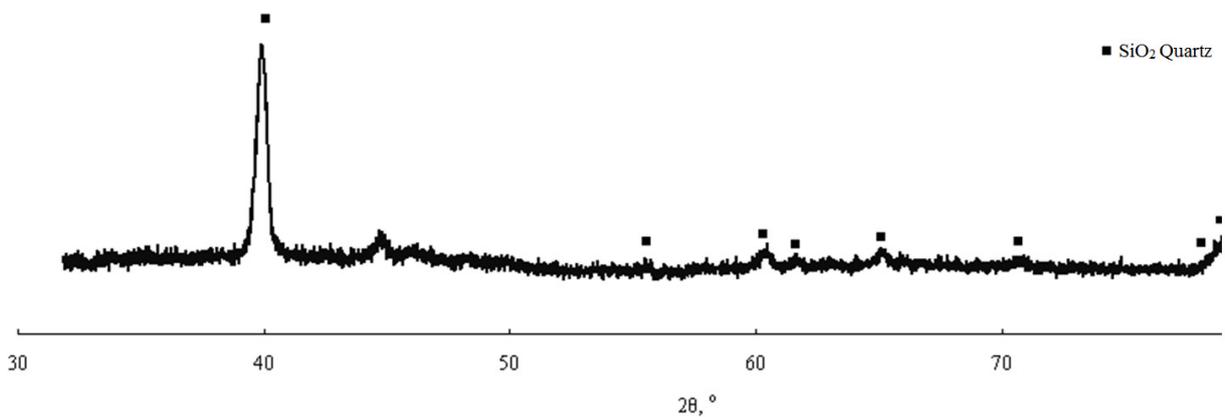


РИС. 12. Рентгенограмма образца, приготовленного из золя с 90 мол. % кремния

Выявлено, что молекулярно-массовое распределение неорганических полимерных цепей в золе оказывает значительное влияние на надмолекулярную структуру нанокмпозитивов. Показано, что дальнейшее увеличение полимерных цепей в золе приводит к эволюционированию сферических образований к иерархическим перколяционным пористым структурам, в которых перешейки между порами являются также пористыми.

Наличие иерархической пористой структуры позволяет говорить о возможности управления микроструктурой нанокмпозиита на основе различных ферритовых систем, в том числе феррогранатов иттрия и эрбия, а также ферритов-шпинелей никеля, марганца, кобальта и цинка.

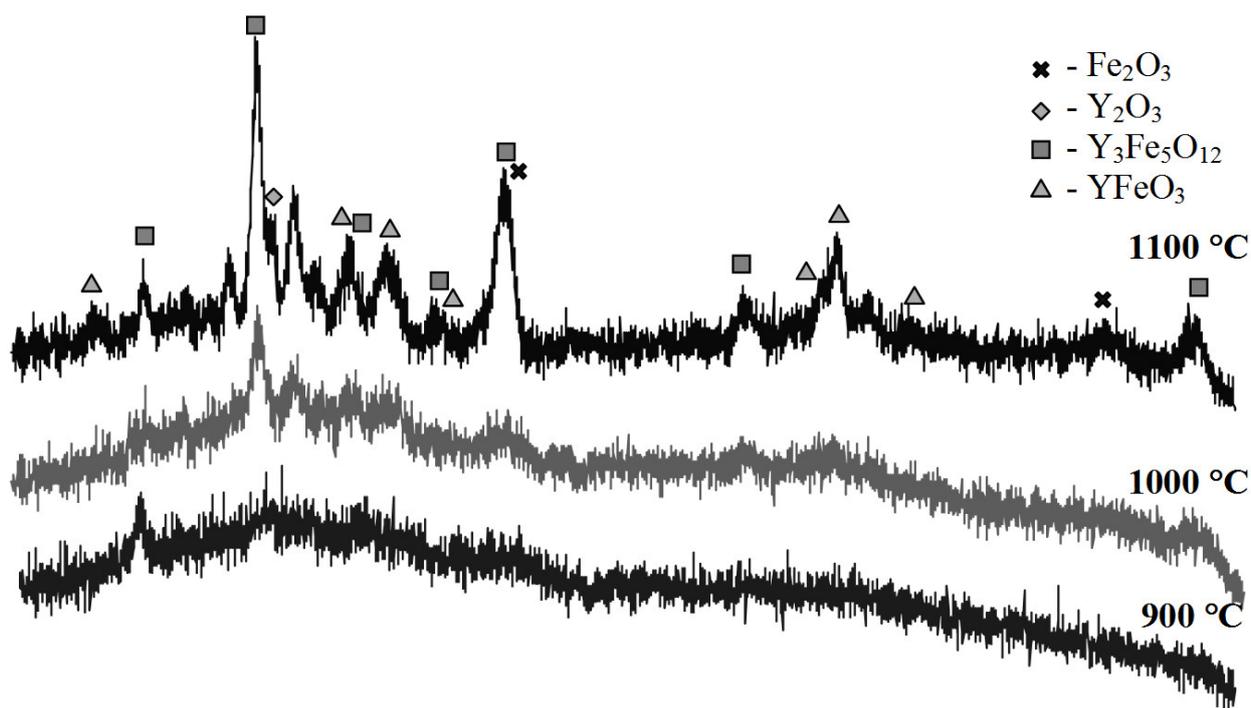


РИС. 13. Рентгеновские дифрактограммы порошков среднего окисляемого состава $0,2(\text{Fe}_{0,7}\text{Y}_{0,3})-0,8\text{Si}$, отожженных при 900, 1000 и 1100 °С

Обнаружено, что завершение формирования кристаллической фазы иттриевого феррограната происходит при температуре около 1100 °С.

Работа проводилась в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы при выполнении государственного контракта П1249 от 07.06.2010.

Литература

- [1] Климов Д. М., Васильев А. А., Лучинин В. В., Мальцев П. П. Перспективы развития микросистемной техники в XXI веке // Нано- и микросистемная техника. – 1999. – № 1. – С. 3–6.
- [2] Кособудский И.Д., Ушаков Н.М., Юрков Г.Ю. Введение в химию и физику наноразмерных объектов – Саратов: СГТУ, 2007. – 182 с.
- [3] Rare earth coordination chemistry: fundamentals and applications – Singapore. Edited by Chunhui Huang: Wiley, 2010.
- [4] Wang F, Liu X. G. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals // Chem Soc Rev. – 2009. – V. 38, No. 4. – P. 976–989.
- [5] Chatterjee D. K, Gnanasammandhan M. K, Zhang Y. Small upconverting fluorescent nanoparticles for biomedical applications // Small. – 2010. – V. 6, Issue 24. – P. 2781–2795.
- [6] Wang C, Cheng L, Liu Z. Drug delivery with upconversion nanoparticles for multi-functional targeted cancer cell imaging and therapy // Biomaterials. – 2011. – V. 32, No. 4. – P. 1110–1120.
- [7] Y. Sun , M. Yu, S. Liang et.al. Fluorine-18 labeled rare-earth nanoparticles for positron emission tomography (PET) imaging of sentinel lymph node // Biomaterials. – 2011. – V. 32. – P. 2999–3007.
- [8] Kumar R., Nyk M., Ohulchansky T.Y. et. al. Combined optical and MR bioimaging using rare earth ion doped NaYF4 nanocrystals // Adv Funct Mater. – 2009. – V. 19, No. 6. – P. 853–859.
- [9] Zhou J., Sun Y. et. al. Dual-modality in vivo imaging using rare-earth nanocrystals with near-infrared to near-infrared (NIR-to-NIR) upconversion luminescence and magnetic resonance properties // Biomaterials. – 2010. – V. 31, No. 12. – P. 3287–3295.

- [10] Bouzigues C., Gacoin T., Alexandrou A. Biomedical applications of rare-earth based nanoparticles // *ACS Nano*. — 2011. — V. 5, No. 11. — P. 8488–8505.
- [11] Helgesen G., Tanaka Y., Hill J. P. et. al. Magnetic and structural properties of erbium films // *Physical Review B*. — 2000. — V. 56, Issue 5. — P. 2635–2645.
- [12] Xu H., Yang H., Lu L. Effect of erbium oxide on synthesis and magnetic properties of yttrium-iron garnet nanoparticles in organic medium // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. — 2008. — V. 19, No. 6. — P. 509–513.
- [13] Lataifeh M. S. Magnetic study of al-substituted holmium iron garnet // *Journal of the Physical Society of Japan*. — 2000. — V. 69, No. 7. — P. 2280–2282.
- [14] Lataifeh M. S., Al-sharif A. Magnetization measurements on some rare-earth iron garnets // *Applied Physics A Materials Science & Processing*. — 1995. — V. 61, No. 4. — P. 415–418.
- [15] Huang M. and Zhang S. Growth and characterization of rare-earth iron garnet single crystals modified by bismuth and ytterbium substituted for yttrium // *Materials Chemistry and Physics*. — 2002. — V. 73, No. 2–3. — P. 314–317.
- [16] Rodica D., Mitric M., Tellgren R. et. al. Truemagnetic structure of the ferrimagnetic garnet $Y_3Fe_5O_{12}$ and magnetic moments of iron ions // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 1999. — V. 191, No. 1–2. — P. 137–145.
- [17] Белов К. П., Зайцева М. А.. Новые магнитные материалы — ферриты-гранаты // *Успехи физических наук*. — 1958. — Т. LXVI, вып. 1. — С.141–144.
- [18] Woodward N. T., Nepal N., Mitchell B. et.al. Enhanced magnetization in erbium doped GaN thin films due to strain induced electric fields // *Appl. Phys. Lett.* — 2011. — V. 99. — P. 122506–122508.
- [19] Преображенский А. А., Бишард Е. Г. Магнитные материалы и элементы — М.: Высш. шк., 1986. — 352 с.
- [20] Nan C.-W., Bichurin M. I., Dong S. et.al. Multiferroic magnetoelectric composites: historical perspective, status, and future directions // *Journal of Applied Physics*. — 2008. — V. 103, No. 3. — P. 031101–031135.
- [21] Bichurin M. I., Filippov D. A., Petrov V. M. et.al. Resonance magnetoelectric effects in layered magnetostrictive-piezoelectric composites // *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. — 2003. — V. 68, No. 13. — P. 1324081–1324084.
- [22] Srinivasan G., Fetisov Yu.K. Ferrita-piezoelectric layered structures: microwave magnetoelectric effects and electrical field tunable devices // *Ferroelectrics*. — 2006. — V. 342, No. 9. — P. 65–71.
- [23] Фетисов Ю.К., Сринивазан Г. Нелинейный сверхвысокочастотный феррит-пьезоэлектрический резонатор с магнитной и электрической перестройкой частоты // *Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии*. — 2009. — Т. 1, № 1–2. — С. 121–128.
- [24] Srinivasan G., De Vreugd C. P., Bichurin M. I., Petrov V. M. Magnetoelectric interactions in bilayers of yttrium iron garnet and lead magnesium niobate-lead titanate: evidence for strong coupling in single crystals and epitaxial films // *Applied Physics Letters*. — 2005. — V. 86, No. 22. — P. 1–3.
- [25] Fetisov Y.K., Patton C.E., Synogach V.T. Nonlinear ferromagnetic resonance and foldover in yttrium iron garnet thin films - inadequacy of the classical model // *IEEE Transactions on Magnetism*. — 1999. — V. 35, No. 6. — P. 4511–4521.
- [26] Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. — Изд. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1969.
- [27] Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник под ред. Галахова Ф. Я. Вып. 5. Двойные системы. Ч. I / Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова. — Л.: Наука, 1985.
- [28] Мошников В. А., Грачева И. Е., Аньчков М. Г. Исследование свойств наноматериалов с иерархической структурой, полученных золь-гель методом // *Физика и химия стекла*. — 2011. — Т. 37, № 5. — С. 38–50.
- [29] Тарасов С. А., Грачева И. Е., Гареев К. Г. и др. Атомно-силовая микроскопия и фотолюминесцентный анализ пористых материалов на основе оксидов металлов // *Известия высших учебных заведений. Электроника*. — 2012. — № 94. — С. 21–26.
- [30] Гареев К. Г., Грачева И. Е., Альмяшев В. И., Мошников В. А. Получение и анализ порошков-ксерогеля с нанофазой гематита // *Известия Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета ЛЭТИ*. — 2011. — № 5. — С. 26–32.
- [31] Мошников В.А., Грачева И.Е., Пронин И.А. Исследование материалов на основе диоксида кремния в условиях кинетики самосборки и спинодального распада двух видов // *Нанотехника*. — 2011. — № 2. — С. 46–54.
- [32] Gracheva I. E., Moshnikov V. A., Maraeva E. V. et. al. Nanostructured materials obtained under conditions of hierarchical self-assembly and modified by derivative forms of fullerenes // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2012. — V. 358, Issue 2. — P. 433–439.

- [33] Ramadan Shaiboub, Noor Baa'yah Ibrahim, Mustafa Abdullah, Ftima Abdulhade. The Physical Properties of Erbium-Doped Yttrium Iron Garnet Films Prepared by Sol-Gel Method // Journal of Nanomaterials. — 2012. — V. 2012. — Article ID 524903, doi:10.1155/2012/524903.
- [34] DiBiccari A. Sol-gel processing of $R_xY_{3-x}Al_yFe_{5-y}O_{12}$ magneto-optical films // M.S. thesis. Materials Science & Engineering Department, Blacksburg, Va, USA, 2002. — 43 p.
- [35] Грачева И. Е., Максимов А. И., Мошников В. А. Анализ особенностей строения фрактальных нанокомпозитов на основе диоксида олова методами атомно-силовой микроскопии и рентгеновского фазового анализа // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2009. — Вып. 10. — С. 16–23.
- [36] Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. — Изд-во: Мир, 1982.
- [37] Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. — New York, Ithaca: Cornell University Press, 1971.

INVESTIGATION OF NANOCOMPOSITE MATERIALS WITH HIERARCHICAL STRUCTURE BASED ON Y-FE-SI-O

I.E. Gracheva, K.G. Gareev, V.I. Moshnikov, V.A. Almjashev

Film nanostructured materials and powders-xerogels of sols based on the system Y-Fe-Si-O were obtained by sol-gel method. Investigations of the properties of nanocomposite materials by atomic force microscopy, X-ray diffraction and thermal desorption of nitrogen were carried out.

Keywords: nanocomposite materials, sol-gel technology, yttrium iron garnet.

Irina Gracheva – St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, Russia, Associate professor, PhD, iegrachova@mail.ru

Kamil Gareev – St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, Russia, postgraduate, kkgareev@yandex.ru

Vyacheslav Moshnikov – St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, Russia, assistant, vac@mail.ru

Vyacheslav Almjashev – St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, Russia, professor, doctor of sciences, vamoshevik@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ГИДРОФТОРИДА И ФТОРИДА БАРИЯ ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

А. А. Лугинина¹, П. П. Федоров¹, С. В. Кузнецов¹,
М. Н. Маякова¹, В. В. Воронов¹, А. Е. Баранчиков²

¹Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Москва, Россия

²Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН, Москва, Россия

ppf@lst.gpi.ru

Приводятся результаты исследования взаимодействия водных растворов нитрата бария и фтористоводородной кислоты. Обнаружено, что при взаимодействии независимо от стехиометрии и концентрации исходных растворов образуется гидрофторид бария $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$. Фторид бария формируется при использовании в качестве осадителя раствора NH_4F или при взаимодействии BaCO_3 с раствором HF . Методами растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа изучены фазовый состав и морфология частиц.

Ключевые слова: нанофториды, фторид бария, гидрофторид бария.

1. Введение

Нанофториды — активно развивающаяся в последние годы область научных исследований [1, 2]. Нанофториды представляют интерес как катализаторы, материалы фотоники, в т.ч., прекурсоры лазерной и сцинтилляционной керамики и материалы для биомедицинских приложений. Керамика $\text{BaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ характеризуется повышенным световыходом люминесценции по сравнению с монокристаллами [3, 4]. При получении нанофторидов щелочноземельных металлов, легированных редкоземельными ионами, путем соосаждения из нитратных растворов фтористоводородной кислотой с успехом синтезируются твердые растворы $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$, R — редкоземельный элемент [5]. Однако попытки синтеза твердых растворов на основе фторида бария терпели неудачу: синтезировался практически чистый фтористый барий в смеси с фазами номинального состава $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ [6-8]. Одним из возможных объяснений этой аномалии может быть образование на первой стадии синтеза вместо фторида бария, обладающего высокой изоморфной емкостью по отношению к редкоземельным ионам, гидрофторида $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$. Данная работа направлена на проверку этого предположения.

Гидрофториды бария, содержащие в своем составе комплексные анионы $(\text{H}_n\text{F}_{n+1})^-$, известны давно. Первое сообщение о сольватации фторида бария жидким фтористым водородом было сделано Джейч и Кэди в 1952 году [9]. Моногидрофторид бария $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ (или BaHF_3) синтезирован Клиффордом и Моррисом в 1957 году, индивидуальность соединения подтверждена химическим анализом [10].

Икрами и Николаевым при исследовании системы $\text{HF}-\text{BaF}_2-\text{H}_2\text{O}$ были получены гидрофториды следующего состава: $\text{BaF}_2 \cdot n\text{HF}$ ($n = 1; 3; 4, 5$) [11]. На основании исследований методами ИК-спектроскопии и рефрактометрии [12, 13] было установлено, что гидрофториды бария образуются за счет сильной водородной связи типа $\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}$, что приводит к образованию ионов $(\text{H}_n\text{F}_{n+1})^-$. Рефрактометрические исследования показали, что водородная связь в моногидрофториде бария более сильная, чем в жидком HF , но слабее,

чем в KNF_2 . На основании анализа спектров ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) гидрофторида бария $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ установлено, что в его структуре имеются анионы HF_2^- и F^- [14, 15].

Механизм образования гидрофторидов в жидком фтористом водороде и его водных растворах различен [16]. Жидкий фтористый водород — чрезвычайно кислый растворитель, и ионные фториды диссоциируют в нем с образованием фторид-ионов, что приводит к смещению равновесия самоионизации HF в сторону образования полимерных анионов $(\text{H}_n\text{F}_{n+1})^-$, которые с катионом бария образуют гидрофториды. Образование гидрофторидов в водных растворах возможно благодаря процессу автокомплексообразования, при котором образуются ионы H_3O^+ и $(\text{H}_n\text{F}_{n+1})^-$. Число присоединенных молекул HF в образующихся гидрофторидах возрастает с увеличением концентрации фтористого водорода в растворе.

Более детально изучен моногидрофторид бария, для него определена кристаллическая структура. $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа $P2_1/m$ [17, 18].

Изучению термической устойчивости и кинетики разложения гидрофторидов бария посвящен цикл работ [19, 20]. Методом термогравиметрического анализа установлено, что гидрофториды бария ступенчато разлагаются, не плавясь. Температура разложения $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ составляет 224°C . При разложении гидрофторидов бария $\text{BaF}_2 \cdot n\text{HF}$ ($n = 3$ и $4,5$) обнаружено существование ранее неизвестного соединения $\text{BaF}_2 \cdot 2\text{HF}$.

Авторами [21] сообщается о синтезе соединения $\text{BaF}_2 \cdot 6\text{HF}$, которое кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственная группа $P62c$. Соединение содержит в своем составе анионы H_3F_4^- .

Исследования гидрофторидов бария интересны с теоретической точки зрения, так как с ними связаны проблемы, касающиеся механизма сольватации BaF_2 фторсодержащими растворителями, закономерностей строения гидрофторидов и природы химической связи в них. С практической точки зрения они представляют интерес как прекурсоры фторида бария. Фторид бария в виде монокристаллов применяется в различных областях оптической техники благодаря высокой оптической прозрачности в диапазоне $0.13\text{--}14$ мкм [22], как «быстрый» сцинтиллятор в физике высоких энергий [4, 23]. Присутствие во фториде бария следов кислородных примесей ухудшает его оптические и сцинтилляционные свойства. Для удаления кислородсодержащих примесей фторид бария подвергают термообработке во фторирующей атмосфере. Использование гидрофторида бария в качестве прекурсора обеспечивает термообработку в атмосфере HF , выделяющегося при его разложении, и получение фторида бария без кислородсодержащих примесей.

Методы синтеза гидрофторидов бария сводятся в основном к использованию реакций взаимодействия BaF_2 с раствором фтористого водорода или безводным HF [16]. Возможен также синтез путем термического разложения гидрофторидов с большим содержанием HF . Согласно изотерме растворимости $\text{HF}\text{--}\text{BaF}_2\text{--}\text{H}_2\text{O}$ [11] из концентрированной фтористоводородной кислоты и ее растворов возможен лишь синтез гидрофторида состава $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$. В работе [24] сообщается о синтезе гидрофторида состава $\text{BaF}_2 \cdot 2\text{HF}$ при взаимодействии карбоната бария с концентрированной фтористоводородной кислотой. Вывод о составе гидрофторида сделан на основании исследования термодинамических характеристик. Индивидуальность соединения не подтверждена химическим и рентгенофазовым анализом. Этими же авторами методом калориметрии определена энтальпия процесса взаимодействия гидрофторидов $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ и $\text{BaF}_2 \cdot 2\text{HF}$ с азотной кислотой. В литературе отсутствуют данные о систематическом исследовании взаимодействия растворов нитрата бария с фтористоводородной кислотой.

Целью настоящей работы является исследование процесса синтеза гидрофторида бария $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ взаимодействием растворов нитрата бария с фтористоводородной кислотой, разработка и оптимизация режимов гидрофторидного синтеза фторида бария.

2. Экспериментальная часть

Для синтеза гидрофторида бария $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ использовали следующие методы:

- взаимодействие водных растворов нитрата бария с фтористоводородной кислотой;
- взаимодействие фтористоводородной кислоты с фторидом бария, полученным осаждением фторидом аммония из водных растворов нитрата бария;
- взаимодействие пульпы карбоната бария (Т:Ж=1:1) с фтористоводородной кислотой.

В качестве исходных компонентов для синтеза использовали нитрат бария «ос.ч. 12-2», карбонат бария «ос.ч. 7-4», фтористоводородную кислоту «ос.ч. 27-5», фторид аммония марки «х.ч.», бидистиллированную воду. Синтез осуществляли на установке синтеза периодического действия. Основными узлами установки синтеза являются: реактор с мешалкой, дозаторы подачи исходных растворов. Все емкости изготовлены из полипропилена.

Синтез гидрофторида бария по всем трем методам проводили в две стадии. На первой стадии использовали стехиометрическое количество фторирующего реагента (раствор фтористоводородной кислоты или фторида аммония), соответствующее получению фторида бария. После отстаивания осадка маточный раствор декантировали. Осадок промывали разбавленным раствором фтористоводородной кислоты.

На второй стадии отмытый осадок после первой стадии переводили в гидрофторид бария, используя концентрированную фтористоводородную кислоту, избыток которой определяли по изотерме растворимости $\text{HF}-\text{BaF}_2-\text{H}_2\text{O}$.

Отфильтрованный осадок перегружали в чашку из фторопласта-4 и осуществляли сушку на воздухе при $30 \div 35$ °С под зеркальными лампами накаливания типа ИКЗ. Высокотемпературную обработку осадка проводили в платиновом тигле в печи СНОЛ при температуре 500 °С.

Фазовый состав порошков после первой и второй стадии контролировали рентгенофазовым анализом. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошковом дифрактометре ДРОН-4М в геометрии Брегга-Брентано в режиме непрерывного сканирования сцинтилляционным счетчиком со скоростью 2 градуса в минуту на $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ излучении. Расчет параметров ячейки проводили в программе POWDER 2.0.

Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе Q1500 D в платиновых тиглях при скорости нагрева 10 град/мин.

Размер и форму частиц порошка после первой и второй стадии контролировали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40-38-50.

ИК-спектры получены на ИК Фурье спектрометре «ИНФРАЛИУМ ФТ-08» в области $400-3400$ см^{-1} . Образцы готовились в виде таблеток с KBr.

Содержание фтористого водорода во влажных осадках, в пробах после сушки и прокалки (после растворения навески в горячей воде) определяли титриметрическим методом с использованием 0.1 М раствора гидроксида калия в присутствии фенолфталеина. В интервале содержаний HF от 0.5 до 5.0 масс.% включительно и от 5.0 до 30.0 масс.% доверительные границы относительной суммарной погрешности составляют 6.2% и 4.3%, соответственно, при доверительной вероятности 0.95.

3. Результаты и их обсуждение

Исследовано влияние на процесс взаимодействия водных растворов нитрата бария с фтористоводородной кислотой концентрации, порядка подачи исходных реагентов, избытка фтористоводородной кислоты относительно стехиометрии на BaF_2 , продолжительности перемешивания. Параметры проведенных синтезов и результаты химического анализа приведены в таблице 1. Во всех опытах, за исключением 597 и 598, осаждение вели путем прикапывания растворов, по завершении которого перемешивали суспензию в течение 3 часов, («медленный» синтез). В опытах 597 и 598 проводили «быстрый» синтез, при котором перемешивание заканчивали после прикапывания, осадок отделяли декантацией маточного раствора и не промывали.

При «медленном» синтезе во всех опытах на первой стадии осаждается гидрофторид бария $BaF_2 \cdot HF$, не зависимо от концентрации и избытка фтористоводородной кислоты. Индивидуальность синтезированного гидрофторида подтверждена РФА, таблица 2, рис. 1д. Химический анализ показал заниженное содержание HF в отмытом осадке после первой стадии относительно теоретического в $BaF_2 \cdot HF$ (10.26 масс.%). При использовании стехиометрического количества фтористоводородной кислоты, рассчитанного по уравнению реакции получения фторида бария (опыты 469, 606 и 609), содержание HF в осадке ниже по сравнению с образцами, полученными при избытке фтористоводородной кислоты. Пониженное содержание HF в отмытом осадке, по-видимому, обусловлено инконгруэнтным растворением гидрофторида бария $BaF_2 \cdot HF$ в воде.

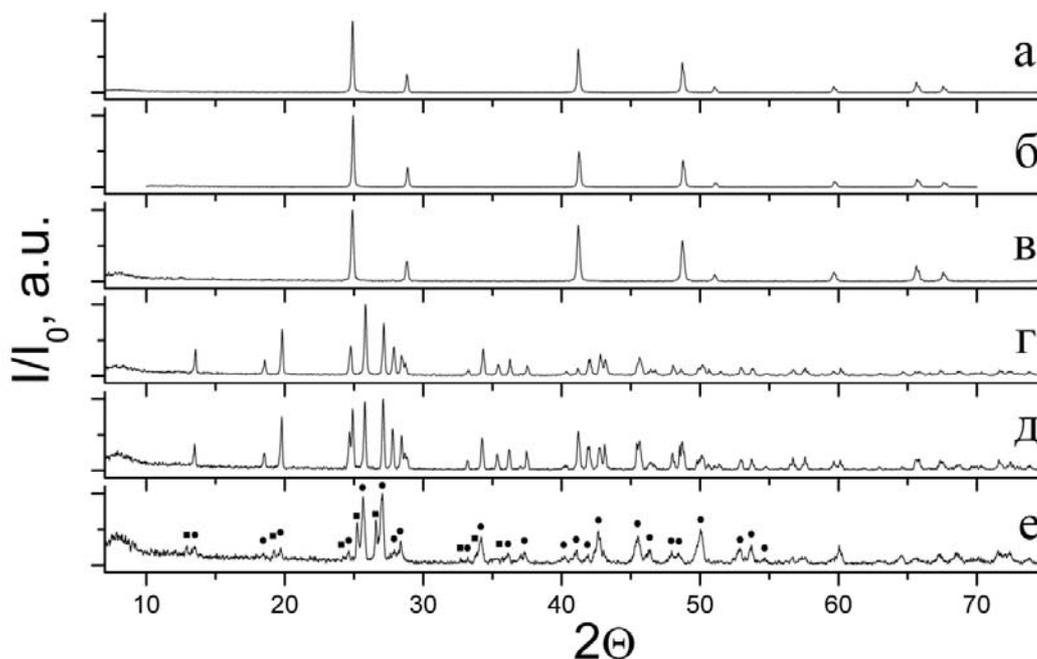


РИС. 1. Рентгенограммы образцов после сушки при 30 °С: а) образец 604 после первой стадии синтеза, б) образец 383 после первой стадии синтеза, в) образец 383 после термообработки при 500 °С. Кружками помечены рефлексы $BaF_2 \cdot HF$, квадратами – рефлексы не идентифицированной второй фазы, г) образец 383 после второй стадии синтеза, д) образец 382 после первой стадии синтеза е) образец 597 после первой стадии синтеза

ТАБЛИЦА 1. Параметры проведения синтезов и результаты химического анализа

№ опыта	1 стадия синтеза							2 стадия синтеза	
	концентрация реактивов, М			избыток фторид. реактива от стехиом. на BaF ₂ , %	содержание HF в общем растворе реагентов, масс. %	содержание HF в высуш. осадке, %	потери при прокалке высуш. осадка, %	содержание HF в высуш. осадке, %	потери при прокалке высуш. осадка, %
	Ba(NO ₃) ₂	HF	NH ₄ F						
469**	0.2	3.0	-	0	1.1	9.4	10.2	Второй стадии нет	-
606**	0.3	5.0	-	0	1.3	9.4	10.4	10.2	10.6
597** быстрый синтез	0.2	3.0	-	0	1.1	9.1	10.1	10.2	10.5
380**	0.3	3.0	-	100	1.7	9.9	10.6	10.3	10.8
378**	0.3	6.5	-	100	2.0	9.9	10.5	10.5	11.0
381**	0.2	3.0	-	200	1.8	10.0	10.6	10.3	10.6
382**	0.3	3.0	-	200	2.3	10.0	10.4	10.2	10.5
609*	0.3	5.0	-	0	1.3	9.5	10.5	10.2	10.5
596* быстрый синтез	0.2	3.0	-	0	1.1	9.3	10.3	10.2	10.4
598* быстрый синтез	0.2	3.0	-	0	1.1	9.1	10.4	10.3	10.7
384*	0.2	26.0	-	200	2.3	10.0	10.4	10.3	10.4
386*	0.2	26.0	-	500	5.8	10,1	10.6	10.4	10.7
388*	0.8	26.0		200	12	9.7	10.4	10.2	10.4
383**	0.2	-	1.0	0	-	0	0.5	10.3	10.6
604*	BaCO ₃ : H ₂ O=1:1	13.0	-	0	-	0.2	0.7	10.3	10.7

Примечание: * - обратный порядок подачи реагентов (фторирующий агент в раствор соли бария), ** - прямой порядок (раствор соли бария во фторирующий агент)

ТАБЛИЦА 2. Результаты рентгенофазового анализа

Номер образца	Идентификация образца	Кристаллическая решетка	Параметры элементарной ячейки, Å
604 а	однофазный: BaF ₂	Кубическая гранцентрированная	$a = 6.1961$
381 п	однофазный, BaF ₂	Кубическая гранцентрированная	$a = 6.1914$
383 а	однофазный, BaF ₂	Кубическая гранцентрированная	$a = 6.1961$
382 а	однофазный, BaF ₂ ·HF	Моноклинная	$a = 7.290, b = 4.302,$ $c = 4.975, \beta = 115.48$
382 б	однофазный, BaF ₂ ·HF	Моноклинная	$a = 7.290, b = 4.302,$ $c = 4.975, \beta = 115.48$
378 а	однофазный, BaF ₂ ·HF	Моноклинная	$a = 7.290, b = 4.302,$ $c = 4.975, \beta = 115.48$
606 а	однофазный, BaF ₂ ·HF	Моноклинная	$a = 7.271, b = 4.289$ $c = 4.967, \beta = 115.46$
609 а	однофазный, BaF ₂ ·HF	Моноклинная	$a = 7.278, b = 4.304$ $c = 4.969, \beta = 115.39$
597 а быстрый синтез	двухфазный: BaF ₂ ·HF, вторая фаза не идентифицирована	Моноклинная	$a = 7.307$ $b = 4.308$ $c = 4.983$ $\beta = 115.47$
598 а быстрый синтез	двухфазный: первая фаза - моноклинная, вторая фаза не идентифицирована	Моноклинная	$a = 4.993$ $b = 4.320$ $c = 6.853$ $\beta = 105.66$
606 о	однофазный, BaF ₂	Кубическая гранцентрированная	$a = 6.1904$
609 м	однофазный, Ba(NO ₃) ₂	Кубическая	$a = 8.100$

Примечание:

а – высушенный образец после первой стадии синтеза

б – высушенный образец после второй стадии синтеза

п – прокаленный образец после второй стадии синтеза

о – образец после первой стадии синтеза, отмытый большим количеством воды

м – порошок, полученный после испарения при 35 °С маточного раствора после первой стадии

В связи с отсутствием литературных данных о растворимости $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ в воде, были проведены дополнительные эксперименты. Высушенные осадки гидрофторида бария $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$, полученные после первой (опыты 606 и 609) и второй стадии (опыт 386), индивидуальность которых подтверждена РФА, растворяли в воде при 20°C в течение двух суток. Согласно проведенным исследованиям растворимость $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ в воде составляет 0.424 г в $100\text{ г H}_2\text{O}$. Анализ рентгенограмм не растворившегося осадка, высушенного при 30°C , свидетельствует об образовании фторида бария, таблица 2.

При «быстром» синтезе на первой стадии получают двухфазные осадки, рис. 1е. Основная фаза образца 597а проиндицирована в моноклинной сингонии, она соответствует гидрофториду $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ (карточка № 76-1301 базы данных JCPDS). Вторую фазу проиндицировать не удалось. При обратном порядке подачи реагентов (опыт 598, прикапывание раствора фтористоводородной кислоты в раствор нитрата бария) осадок начинает выпадать лишь через ~ 20 минут после окончания прикапывания. Основная фаза образца 598а проиндицирована в моноклинной сингонии, но она по параметрам элементарной ячейки не соответствует фазе $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$. Содержание HF в не отмытых осадках на 1.1% ниже теоретического в $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$.

В ИК-спектрах высушенных осадков проявляются характеристические колебания иона HF_2^- , рис. 2. Полоса деформационного колебания иона HF_2^- имеет дублетное расщепление $1158, 1183\text{ см}^{-1}$, полоса $1630\text{--}1780\text{ см}^{-1}$ принадлежит валентному асимметричному колебанию иона HF_2^- . Идентичность ИК-спектров высушенных осадков после первой и второй стадий синтеза литературным данным [12] также свидетельствует об образовании гидрофторида $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$.

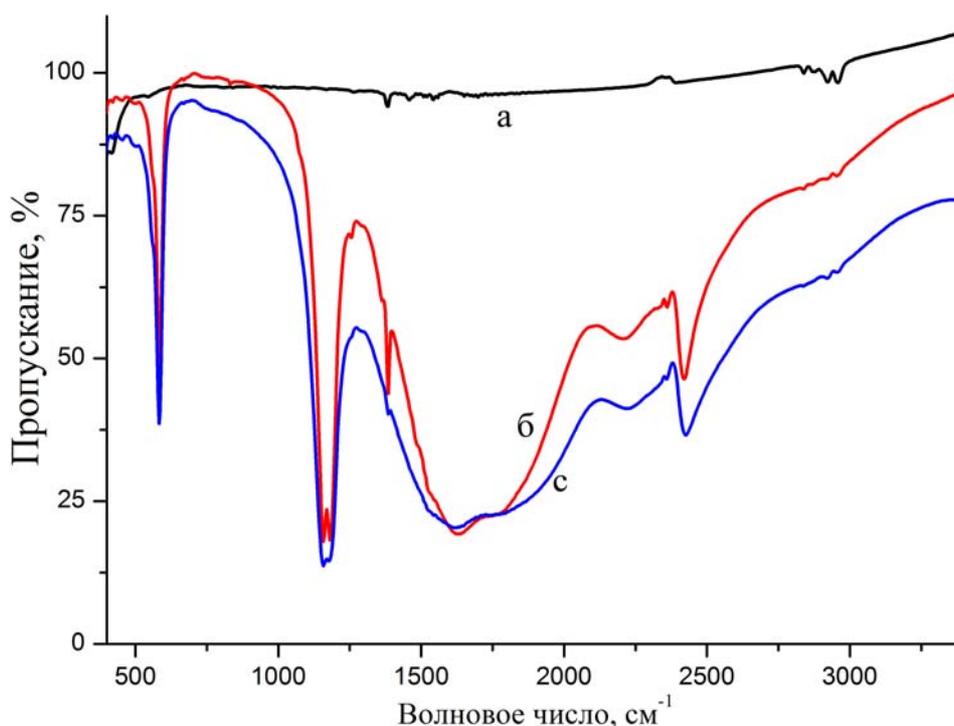


Рис. 2. ИК-спектры образцов: а) образец 598 после второй стадии, прокаленный при 500°C , б) образец 598 после первой стадии, высушенный при 30°C , в) образец 598 после второй стадии, высушенный при 30°C

На рисунке 3 приведены результаты РЭМ порошков после первой стадии, синтезированных с использованием избытка фтористоводородной кислоты (опыты 382, 386, 388).

Как видно из рисунков, порошок состоит из длиннопризматических частиц, длина которых увеличивается от 15 до 100 мкм с возрастанием концентрации реагентов от 3 до 26 и от 0.2 до 0.8 М, соответственно HF и Ba(NO₃)₂. Такую же форму имеют частицы осадка полученного при использовании стехиометрического количества фтористоводородной кислоты (опыты 597 и 598), рис. 4. Поскольку эти опыты отличаются только порядком подачи реагентов, видно, что при прямом порядке подачи реагентов (прикапывание раствора нитрата бария в раствор фтористоводородной кислоты, опыт 597) частицы крупнее в ~4 раза, чем при обратном порядке. Форма осаждаемых частиц нехарактерна для кристаллов кубической сингонии, что также подтверждает образование гидрофторида бария.

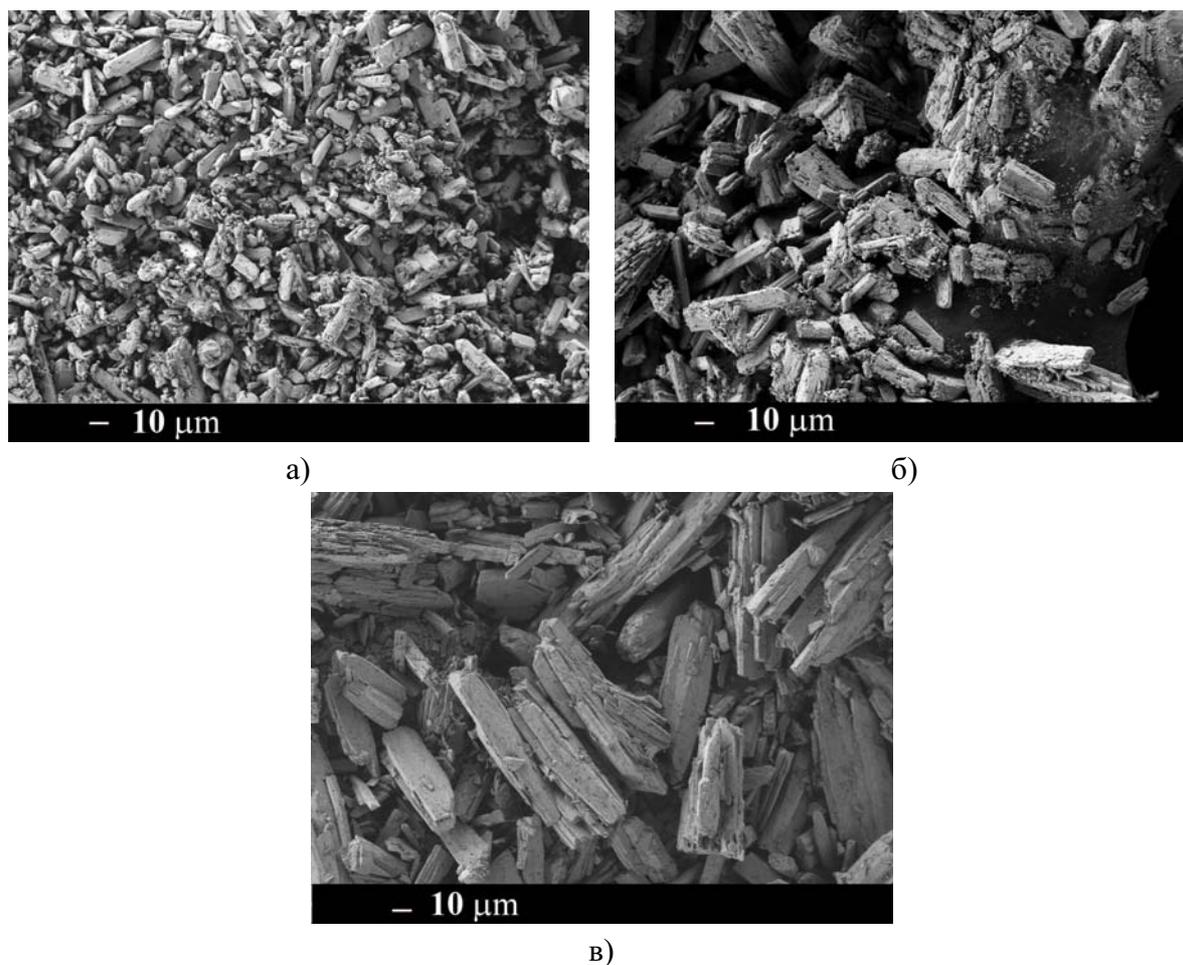


РИС. 3. Изображение РЭМ образцов после первой стадии синтеза в зависимости от концентрации реагентов: а) опыт 382, б) опыт 386; в) опыт 388

Избыток фтористоводородной кислоты и концентрация реагентов сильно влияют на выход осадка после первой стадии. При использовании стехиометрического количества фтористоводородной кислоты из разбавленных растворов выход осадка не превышает 10 % от теоретического. Выход возрастает до 60 % при использовании концентрированной фтористоводородной кислоты в избытке равном 200 %. При таких же условиях выход возрастает до 68 % при увеличении концентрации нитрата бария до 0.8 М (опыт 388). Для достижения указанной концентрации раствора нитрата бария опыт проводился при температуре 80 °С.

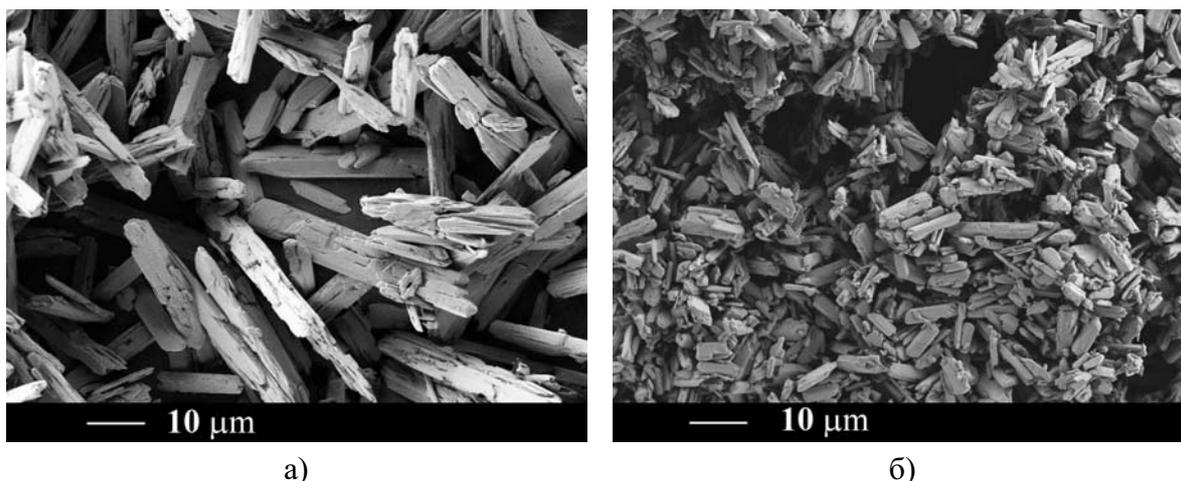


РИС. 4. Изображение РЭМ порошков после первой стадии синтеза в зависимости от порядка подачи реагентов: а) прямой порядок (опыт 597), б) обратный порядок (опыт 598)

Анализ рентгенограммы порошка, полученного испарением маточного раствора после 1 стадии синтеза при температуре 35 °С (опыт 609), свидетельствует о том, что образец однофазный и является нитратом бария (карточка № 35-1378 базы данных JCPDS), таблица 2. Количество полученного нитрата бария после испарения маточного раствора составило 89.7 % от исходного нитрата бария, поданного на синтез.

Образование гидрофторида бария в водном растворе с содержанием HF 1 ÷ 6 масс.% (табл. 1) находится в противоречии с данными по растворимости в системе HF-BaF₂-H₂O [11], согласно которым соединение BaF₂·HF образуется при концентрации HF в водном растворе от 18.44 до 49.83 масс.%. По-видимому, важнейшую роль в процессе играет нитрат бария — соль сильной кислородсодержащей кислоты. В литературе имеются сведения о взаимодействии оксосолей сильных кислот с HF с образованием смешанных солей типа M₂(NO₃)HF₂ (M=K, NH₄) или MH₂XO_y·zHF (M=K, Cs; XO_y=PO₄, PO₃) за счет образования водородной связи F—H · · O [25]. Образующиеся соли неустойчивы в маточном растворе. Нам не удалось идентифицировать новые фазы, выделенные при «быстром» синтезе на первой стадии. Но весьма вероятно, что образование гидрофторида бария BaF₂·HF при взаимодействии растворов нитрата бария с фтористоводородной кислотой происходит через подобное неустойчивое промежуточное соединение.

Образование гидрофторида бария вместо фторида на первой стадии осаждения из нитратных растворов может объяснить аномалию, наблюдаемую при синтезе нанофторидов M_{1-x}R_xF_{2+x} из водных растворов [4-8]. Фторид бария, кристаллизующийся в кубической сингонии (пр. гр. *Fm3m*), обладает высокой изоморфной емкостью к фторидам редкоземельных элементов и легко образует гетеровалентные твердые растворы Ba_{1-x}R_xF_{2+x}. При этом компенсация заряда осуществляется за счет внедрения дополнительных фтор-ионов в решетку типа флюорита. Структура BaF₂·HF не представляет таких кристаллохимических возможностей, и, по-видимому, не захватывает ионы РЗЭ.

Гидрофториды кальция и стронция обладают значительно меньшей устойчивостью, чем гидрофторид бария, поэтому при взаимодействии растворов нитратов кальция и стронция с фтористоводородной кислотой наблюдается образование их фторидов. Такой характер взаимодействия делает возможным синтез твердых растворов M_{1-x}R_xF_{2+x} (M = Ca, Sr) в указанных условиях.

Для получения осадков фтористого бария из нитратных растворов можно использовать другой фторирующий агент, а именно — фторид аммония.

На рис. 5а представлен снимок РЭМ высушенного при 35 °С порошка, полученного после первой стадии синтеза взаимодействием растворов нитрата бария и фторида аммония. При использовании фторида аммония образуются частицы другой морфологии — кубической формы. Рентгенограмма порошка и рассчитанный параметр $a=6.196\text{Å}$ подтверждают образование фторида бария (рис. 1б, таблица 2).

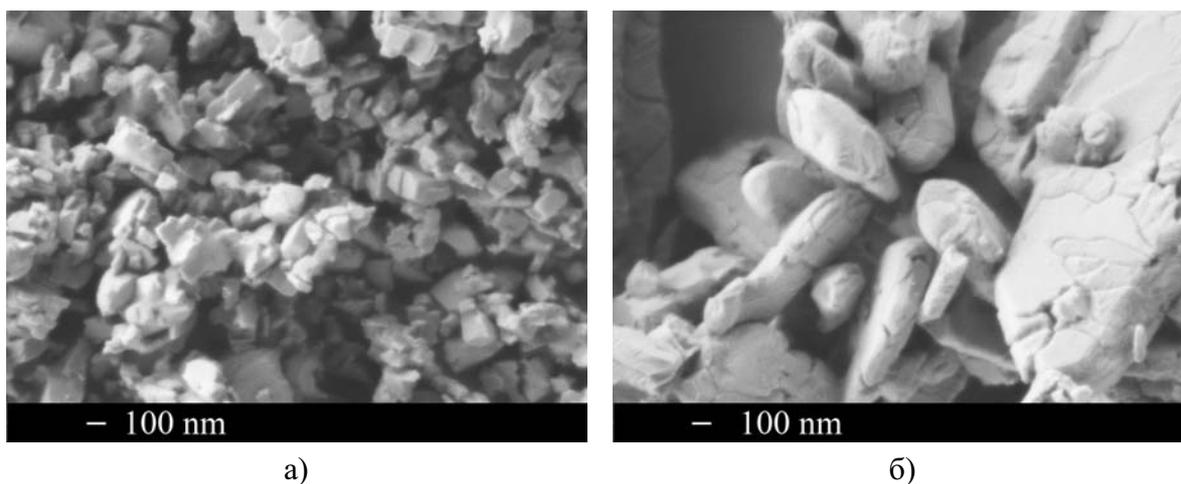


Рис. 5. Изображение РЭМ порошков, полученных взаимодействием растворов нитрата бария и фторида аммония: а) после первой стадии синтеза, высушенного при 35 °С, б) после второй стадии синтеза, прокаленного при 500 °С

При взаимодействии пульпы карбоната бария с раствором фтористоводородной кислоты на первой стадии также образуется фторид бария, что подтверждено РФА, таблица 2, рис. 1а. Химическим анализом установлено отсутствие HF в высушенном при температуре 30-35 °С осадке. Данные РЭМ показывают, что частицы порошка представляют собой кубики с притупленными вершинами, рис. 6а. Размер частиц образующегося фторида бария соответствует размеру частиц исходного карбоната (рис. 6б).

После второй стадии указанных методов синтеза образуется гидрофторид бария $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$. Все рентгенограммы высушенных при температуре 30-35 °С осадков идентичны (см. рис. 1г), рассчитанные параметры моноклинной решетки приведены в табл. 2.

Процесс разложения гидрофторида бария протекает одностадийно в диапазоне температур 203 ÷ 294 °С. Этому соответствуют потери массы (11.0%) и эндоэффект при 225 °С на гравиметрической кривой.

Температурный отжиг гидрофторида бария приводит не только к изменению типа решетки, но и к изменению формы и размеров частиц. На рисунке 7 представлены изображения порошков после сушки при 35 °С и после термообработки при 500 °С. При термообработке происходит разрушение длиннопризматической частицы гидрофторида бария с образованием большого количества микро- и наночастиц фторида бария в форме неправильных многогранников, разделенных нанотрещинами (рис. 5б, 7б). При высоком увеличении хорошо видны отдельные кристаллиты фторида бария и нанотрещины между ними, рис. 7б. В результате термообработки гидрофторида бария получается порошок фторида бария с большой удельной поверхностью, рыхлой и напряженной структурой, по своим характеристикам перспективный для изготовления оптической керамики.

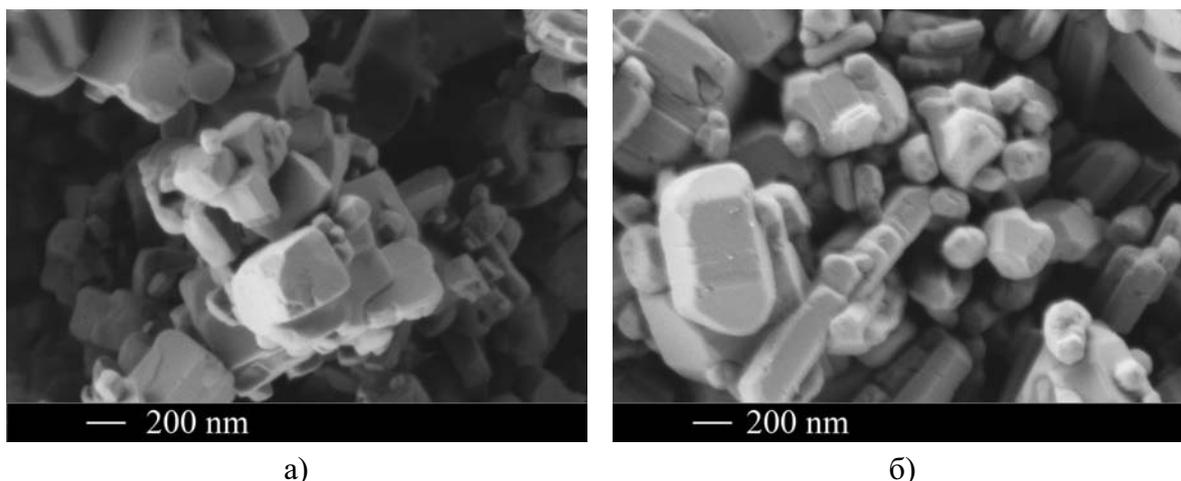


Рис. 6. Изображение РЭМ порошка а) после первой стадии синтеза, полученного взаимодействием карбоната бария и фтористоводородной кислотой, б) исходного карбоната бария

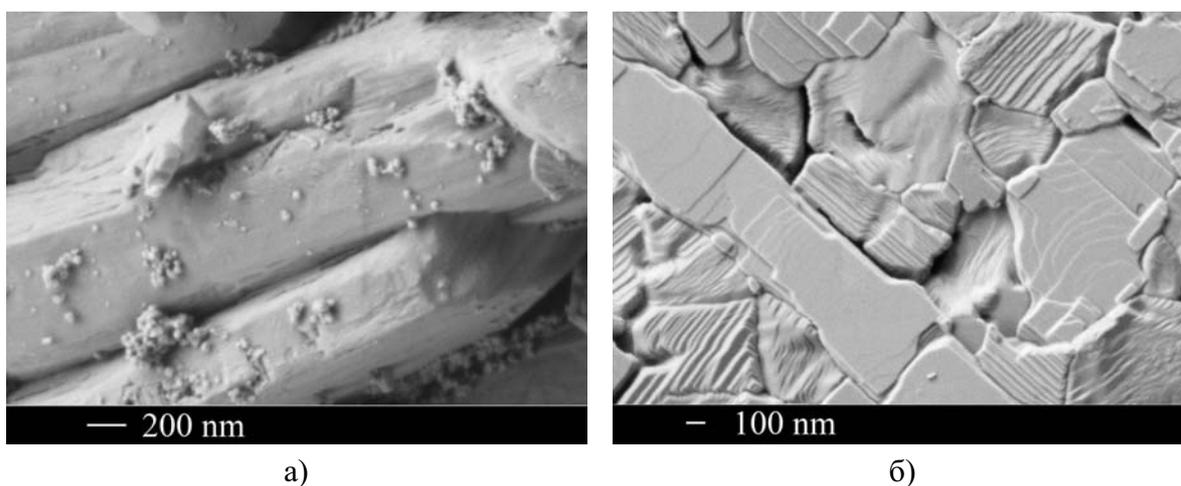


Рис. 7. Изображение РЭМ порошков после первой стадии синтеза, опыт 386: а) высушен при 30 °С, б) прокален при 500 °С

4. Заключение

В работе показано, что химическое взаимодействие растворов фтористоводородной кислоты с различными солями бария зависит от природы соли. Установлен особый характер взаимодействия фтористоводородной кислоты с водным раствором нитрата бария, в результате которого образуется гидрофторид бария $BaF_2 \cdot HF$ независимо от стехиометрии и концентрации реагентов. Сделано предположение, что образование гидрофторида бария $BaF_2 \cdot HF$ происходит через неустойчивое промежуточное соединение бария с анионами NO_3^- и HF_2^- подобно известным соединениям с щелочными металлами. Осадить фторид бария фтористоводородной кислотой из водного раствора нитрата бария невозможно. Увеличение концентрации исходных растворов и избытка фтористоводородной кислоты приводит к увеличению размеров частиц и выхода гидрофторида бария. При длительной отмывке большим количеством воды гидрофторид бария $BaF_2 \cdot HF$ разлагается до фторида бария вследствие инконгруэнтного растворения.

При термической обработке длиннопризматические частицы гидрофторида бария разлагаются с образованием большого количества микро- и наночастиц фторида бария. Гидрофторидный метод обеспечивает получение порошка фторида бария с активной поверхностью, склонного к спеканию до высоких значений плотности, перспективного для изготовления оптической керамики.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», ГК № 16.523.11.3005 от 12.07.2011г. и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, Соглашение №8029 от 11.07.2012г.

Литература

- [1] Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. Неорганические нанофториды и нанокомпозиты на их основе. // Успехи химии. — Т. 75, № 12. — 2006. — С. 1193–1211.
- [2] Fedorov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. Nanofluorides. // J. Fluorine Chem. — V. 132, № 12. — 2011. — С. 1012–1039
- [3] Батыгов С.Х., Болясникова Л.С., Гарибин А.Е., Демиденко В.А., Дорошенко М.Е., Дукельский К.В., Лугинина А.А., Миронов И.А., Осико В.В., Федоров П.П. Сцинтилляционная керамика $BaF_2:Ce^{3+}$. // Докл. РАН. — Т. 422, № 2. — 2008. — С. 323–325.
- [4] Родный П.А., Гаин С.Д., Миронов И.А., Гарибин Е.А., Демиденко А.А., Селиверстов Д.М., Гусев Ю.И., Федоров П.П., Кузнецов С.В. Спектрально-кинетические характеристики кристаллов и нанокерамик на основе BaF_2 и $BaF_2:Ce$. // Физика твердого тела. — Т. 52, № 9. — 2010. — С. 1780–1784.
- [5] Кузнецов С.В., Яроцкая И.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Лаврищев С.В., Басиев Т.Т., Осико В.В. Получение нанопорошков твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Sr, Ba; R=Ce, Nd, Er, Yb$). // Ж. неорг. химии. — Т. 52, № 3. — 2007. — С. 364–369.
- [6] Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В., Самарина К.С., Осико В.В. Синтез порошков $Ba_4R_3F_{17}$ (R – редкоземельные элементы) из водных растворов. // Ж. неорг. химии. Т. 55, № 4. — 2010. — С. 536–545.
- [7] Осико В.В., Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В. Способ синтеза однофазного нанопорошка фторида бария, легированного фторидом редкоземельного металла. Патент РФ № 2411185 с приоритетом от 29.05.09.
- [8] Fedorov P.P., Mayakova M.N., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Ermakov R.P., Samarina K.S., Popov A.I., Osiko V.V. Co-Precipitation of Yttrium and Barium Fluorides from Aqueous Solutions. // Materials Research Bulletin. — V. 47. — 2012. — С. 1794–1799.
- [9] Jane A.W., and Cady G.H. Solubility of Fluorides of Metals in Liquid Hydrogen Fluoride. // J. Phys. Chem. — V. 56. — 1952. — P. 1106.
- [10] Clifford A.F., and Morris A.G. The Hydrogen Fluoride Solvent System-II. // J. Inorg. Nucl. Chem. — V. 5. — 1957. — P. 71–75.
- [11] Икрами Д.Д., Николаев Н.С. Система $HF-BaF_2-H_2O$ при 0 °С. // ЖНХ. — Т. 16. — 1971. — С. 804–808.
- [12] Опаловский А.А., Федотова Т.Д., Соболев Е.В., Гранкина З.А. Исследование водородной связи в гидрофторидах щелочных и щелочноземельных металлов методом ИК-спектроскопии. // Изв. СО АН СССР, сер. хим. — Т. 2, № 1. — 1968. — С. 107–109.
- [13] Икрами Д.Д., Ручкин Е.Д., Николаев Н.С. Инфракрасные спектры кислых фторидов щелочноземельных элементов. // Ж. структ. химии. — Т. 8, № 2. — 1967. — С. 307.
- [14] Опаловский А.А., Федотова Т.Д., Габуда С.П., Икрами Д.Д. Исследование методом ЯМР гидрофторидов щелочноземельных металлов. // Ж. структ. химии. — Т. 9. — 1968. — С. 202.
- [15] Мороз Н.К., Панич А.М., Федотова Т.Д., Габуда С.П. Исследование водородной связи в гидрофторидах щелочноземельных металлов методом ЯМР. // Ж. структ. химии. — Т. 20., № 5. — 1979. — С. 814–823.
- [16] Опаловский А.А., Федотова Т.Д. Гидрофториды. Новосибирск. — Наука, 1973. — 147 с.
- [17] Prevost H., Moret J., Anderson L., Lindqvist O. Hydrothermal Synthesis of Fluorated Single Crystals: $BaMnF_4$ and $BaF_2 \cdot HF$. // J. Fluor. Chem. — V. 21, № 1. — 1982. — С. 31.
- [18] Massa W. and Herdtweck E. Erdalkalihydrogenfluoride $SrF(HF_2)$ und $BaF(HF_2)$. // Acta Cryst. — V. C39. — 1983. — P. 509–512.
- [19] Opalovsky A.A., Fedorov V.E., Fedorova T.D. Kinetics of the Thermal Decomposition of Alkaline Earth Metal Hydrofluorides. // J. Therm. Anal. — V. 1. — 1969. — P. 301–310.

- [20] Nikolaev A.V., Opalovsky A.A., Fedorov V.E., and Fedorova T.D. Thermal Properties of Hydrofluorides. // J. Therm. Anal. — V. 6. — 1974. — P. 461–471.
- [21] Bunic T., Tramsek M., Goreshnik E., Zemva B. Barium Trihydrogen Tetrafluoride of the Composition $Ba(H_3F_4)_2$: The First Example of Homoleptic HF Metal Environment. // Solid State Sciences. — V. 8. — 2006. — P. 927–931.
- [22] Воронкова Е.М., Гречушников В.М., Дистлер Г.И., Петров И.П. Оптические материалы ИК-техники. — М.: Наука, 1965. — 335 с.
- [23] Laval M., Moszynskii M., Allemand R. Barium Fluoride-Inorganic Scintillator for Subnanosecond Timing. // Nucl. Instrum. and Meth. — V. 206, № 1. — 1983. — P. 169–176.
- [24] Хакимова Д.К., Шарипов Д.Ш., Бадалов А.Б. Термическая стабильность и термодинамические функции гидрофторидов бария. // Вестник СПбГУ. — Т. 4, № 4. — 2010. — С. 7581.
- [25] Troyanov S.I., Morozov I.V., Snigireva E.M., Ling C.D., Kemnitz E. Neutron diffraction study of the HF adducts containing a hydrogen bond $FH \cdots O$. // J. Solid State Chem. — V. 177. — 2004. — P. 3224–3228.

SYNTHESES OF BARIUM HYDROFLUORIDE AND BARIUM FLUORIDE FROM NITRATE WATER SOLUTIONS

A.A. Luginina, P.P. Fedorov, S.V. Kouznetsov,
M.N. Mayakova, V.V. Voronov, A.E. Baranchikov

Reactions of barium nitrate water solutions with hydrofluoric acid were studied. Barium hydrofluoride $BaF_2 \cdot HF$ is the product of reaction at any ratio and concentrations of initial solutions. Barium fluoride BaF_2 is formed under using of NH_4F as precipitate agent and as a result of interaction of $BaCO_3$ with HF solution. SEM and XRD analysis were used for characterization of phase composition and morphology of particles.

Keywords: nanofluorides, barium fluoride, barium hydrofluoride.

Anna Luginina – General Physics Institute RAS, Moscow, Russia, Senior Research Fellow, Ph.D., aal@lst.gpi.ru

Pavel Fedorov – General Physics Institute RAS, Moscow, Russia, Head of Lab, Doctor, Professor, ppf@lst.gpi.ru

Sergey Kouznetsov – General Physics Institute RAS, Moscow, Russia, Senior Research Fellow, Ph.D., ksv@lst.gpi.ru

Mariya Mayakova – General Physics Institute RAS, Moscow, Russia, Junior Research, manjakova@gmail.com

Valerii Voronov – General Physics Institute RAS, Moscow, Head of Sect., Senior Research Fellow, Ph.D., voronov@lst.gpi.ru

Aleksandr Baranchikov – Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, Russia, Senior Research Fellow, Ph.D., a.baranchikov@yandex.ru

НАНОКОМПОЗИТ C-ZrO₂ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

А. Орлова¹, В. В. Соколов¹, Ю. А. Кукушкина¹, О. В. Альмяшева^{1,2}

¹Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург, Россия

almjasheva@mail.ru

PACS 81.07.-b

Показана возможность формирования термически устойчивых нанокристаллов псевдокубического диоксида циркония в комбинации с терморасширенным графитом.

Ключевые слова: нанокompозиты, терморасширенный графит, наночастицы, нанореакторы, ZrO₂.

1. Введение

Для терморасширенного графита, характерен не только весь спектр характеристик присущих обычному графиту, таких как термическая и химическая стойкость, низкий коэффициент трения, достаточно высокая сорбционная емкость по отношению ко многим органическим веществам, но чрезвычайно низкая насыпная плотность, относительно высокие значения удельной поверхности, высокая пластичность и способность к формованию без добавления связующего [1-3]. Терморасширенный графит, как правило, получают через стадию синтеза интеркалированного графита (ИГ). Процесс интеркалирования сводится к внедрению в межслоевое пространство графита молекул и ионов серной кислоты в присутствии окислителя, что приводит к увеличению межслоевого расстояния. При этом появляется возможность, замещая анионы серной кислоты, какими-либо другими ионами модифицировать свойства терморасширенного графита и использовать его не только как уплотнительный материал, но и конструировать на его основе новые функциональные материалы [4], создавать наноструктуры, в том числе графеновые пленки [5], а так же нанокompозиты.

Следует отметить, что в отличие от оксид-оксидных и полимер-оксидных нанокompозитов, которые благодаря особенностям строения и свойств вещества в неавтономном состоянии [6-8] обладают рядом уникальных характеристик [9-12], для углерод-оксидных нанокompозитов можно ожидать еще большего разнообразия необычных свойств вследствие сопряжения веществ со столь различной природой химической связи. Важным представляется создание углерод-оксидных нанокompозитов, на основе углеродной матрицы с включениями наночастиц диоксида циркония, обладающих высокой каталитической активностью и сорбционной способностью [13, 14]. При этом значительный интерес имеет определение влияния матрицы на строение наночастиц диоксида циркония, которые в зависимости от условий могут формироваться в виде различных модификаций [15].

Таким образом, данная работа была направлена на изучение возможности формирования C-ZrO₂ нанокompозита, в котором матрицей является терморасширенный графит.

2. Экспериментальная часть

Для интеркалирования использовали порошкообразный природный чешуйчатый графит Тайгинского месторождения Челябинской области РФ (ГОСТ 17022-81), который помещали в раствор интеркалянта, выдерживали в течение 30-60 мин., отмывали до нейтрального pH и высушивали при температуре 110°C. Интеркалирование проводили в концентрированном растворе серной кислоты (96.5% H₂SO₄) (ГОСТ 2184-77) в присутствии окислителей – бисульфата (ГОСТ 4223-75) и бихромата калия (ГОСТ 2652-78).

Наноккомпозит C-ZrO₂ получали осаждением гидроксида циркония из раствора оксихлорида циркония (ТУ 6-09-3677-74) раствором гидроксида натрия (ГОСТ 2263-79) в водной суспензии ранее полученного интеркалированного графита (ИГ), с последующим термическим разложением. Порошок ИГ помещали в 1М раствор ZrOCl₂, смесь вакуумировали и при постоянном перемешивании приливали 0.05М раствор NaOH. Полученный осадок промывали дистиллированной водой, высушивали при температуре 110°C и подвергали термолизу. Термообработку осуществляли в электропечи сопротивления с трубчатым графитовым нагревателем в среде аргона (ГОСТ 10157-79 аргона, объемная доля аргона 99.993%). Температура измерялась ИК-пирометром Marathon MR1SCSF (фирма «Raytek», Германия). Для получения композита в виде изделий заданной формы и пористости термообработку проводили в замкнутом объеме.

Полученный композиционный материал исследовали комплексом методов. Адсорбционно-структурный анализ проводили путем снятия изотерм адсорбции азота при 77 К на приборе ASAP 2020 Micromeritics (США). Плотность как ИГ, так и полученных на его основе композиций измеряли с помощью газового пикнометра AccuPyc 1330 фирмы Micromeritics (США). Элементный состав образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Quanta 200 с энергодисперсионным анализатором EDAX. Фазовый анализ образцов проводили методом порошковой дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 с использованием CuK α -излучения и никелевого фильтра. Съемку проводили в интервале углов 2 θ 15–70 град. при комнатной температуре на воздухе. Скорость движения счетчика составляла 1 град./мин. Определение размера и морфологических параметров частиц наноккомпозита осуществляли комплексом методов в соответствии с результатами работы [16]: методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп FEI Quanta 200) и по анализу уширения линий рентгеновской дифракции с использованием формулы Шеррера.

3. Результаты и их обсуждение

Интеркалирование исходного графита, обладающего чешуйчатой морфологией, как можно заключить на основании данных сканирующей электронной микроскопии (рис.1 а), осуществляли выдерживанием его в интеркалирующем растворе в течение 30 мин. (образец ИГ-1) и 60 мин. (образец ИГ-2). Сравнение характеристик порошков исходного графита и образцов интеркалированного графита, приведенных в табл. 1 показывает наличие значительных изменений, как в химическом составе, так и значений удельной поверхности, пикнометрической плотности, удельного объема сравниваемых материалов.

Следует отметить, что увеличение продолжительности выдержки графита в интеркалянте приводит к пропорциональному росту количества серы в образце, локализуемой, по-видимому, в виде аниона HSO₄⁻ в межслоевом пространстве [17] (табл.1), тогда как в изменении удельного объема и удельной поверхности такой зависимости не наблюдается (табл.1). Удельный объем графита увеличивается в 2.5 раза для 30 мин. выдержки и в 3 раза — для 60. Увеличение удельного объема, по-видимому, связано с расширением исходного

ТАБЛИЦА 1. Свойства порошков исходного и интеркалированного графита

Наименование материала	V _{уд.} , см ³ /г	d ^П , г/см ³	S _{уд.} , м ² /г	Состав, масс. %			
				C	O	S	Ca
Графит	1.6	2.25	0.5	100	-	-	-
ИГ-1	4	1.80	2.5	76.63	18.84	4.53	-
ИГ-2	4.76	2.10	2.975	69.85	21.66	7.68	0.80

графита на стадии интеркалирования, что приводит и к увеличению удельной поверхности. Подтверждением этого могут служить данные электронной сканирующей микроскопии (рис. 2 б), свидетельствующие о частичном расщеплении чешуек исходного графита.

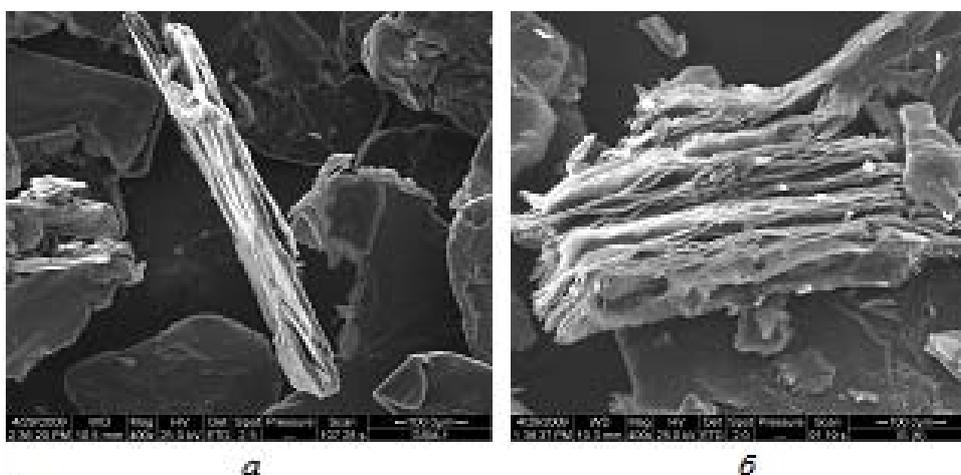


РИС. 1. Микрофотографии графита. а – исходный графит; б – интеркалированный графит

Для получения C-ZrO₂ композита на первой стадии осуществляли осаждение ZrO(OH)₂ в суспензии интеркалированного графита. После чего проводили термолиз в замкнутом объеме при температуре 1000°C в течение 5 мин, в результате которого были получены образцы композиционного материала на основе системы C-ZrO₂.

Согласно результатам элементного анализа в случае использования ИГ-1, в котором содержание серы составляло приблизительно 4.5 масс. %, количество циркония достигает 9.5 масс.% (среднее значение 5 масс.%), тогда как количество циркония в образце ИГ-2, находившегося в растворе-интеркаляте в два раза дольше и содержащего 7.7 масс.% серы, не превышает 4.2 масс.% (среднее значение 2 масс.%).

На основании данных рентгеновской дифракции (рис.2) можно заключить, что после термообработки во всех случаях диоксид циркония находится в кристаллическом состоянии, по-видимому, в виде кубической модификации (с-ZrO₂) с размером кристаллитов около 20 нм. Следует обратить внимание на то, что термодинамически стабильной модификацией диоксида циркония в рассматриваемом температурном диапазоне является моноклинная, рентгеновских максимумов которой в данном случае не наблюдается (рис.2). Это может быть связано с тем, что термообработка композита углерод-ZrO₂ осуществляется в восстановительной атмосфере, это приводит к формированию дефектов в кислородной подрешетке ZrO₂, которые стабилизируют кубическую модификацию [14].

Сравнение полученных значений размеров кристаллитов диоксида циркония с данными электронной микроскопии (рис. 3) показывает, что ZrO₂ распределен на поверхности

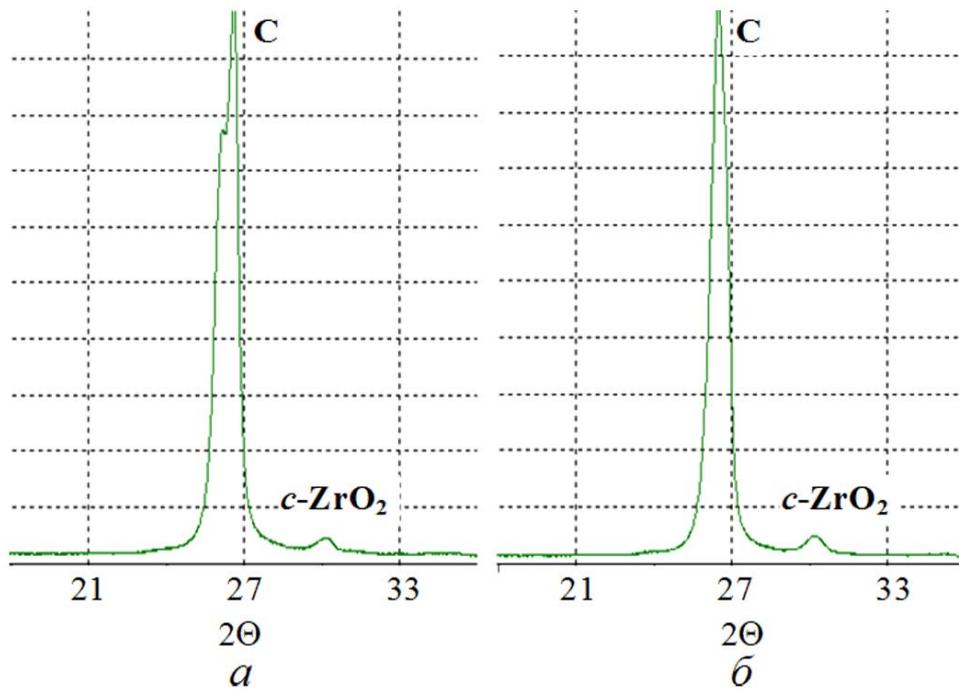


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов C-ZrO₂ после термоллиза.
a — ИГ-1-ZrO₂; *б* — ИГ-2-ZrO₂

графитовой матрицы в виде агломератов наноразмерных частиц с широким распределением по размерам от десятков нанометров до сотен микрон.

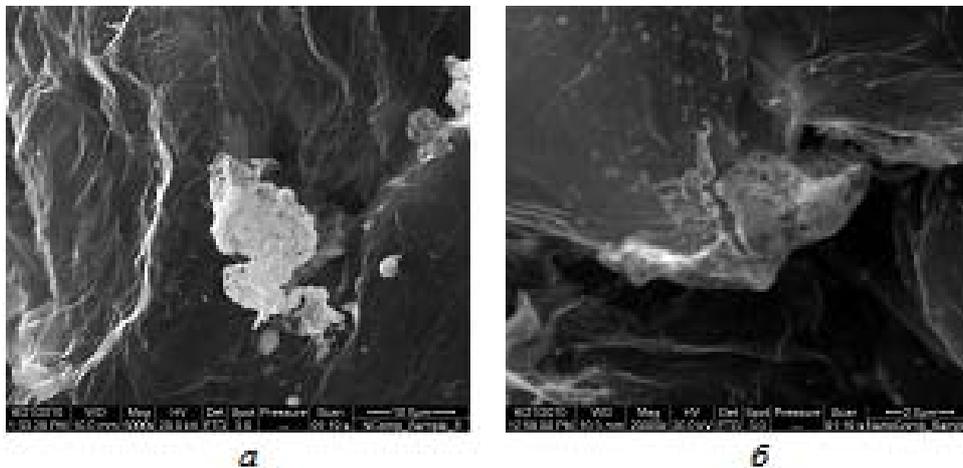


Рис. 3. Электронные микрофотографии образцов наноккомпозита C-ZrO₂ (области белого цвета — частицы ZrO₂) *a* — ИГ-1-ZrO₂; *б* — ИГ-2-ZrO₂

На рис. 4 приведены полные изотермы адсорбции самоспрессованного терморасширенного графита и самоспрессованного терморасширенного графита модифицированного оксидом циркония. Полученные изотермы относятся к 4 типу по классификации предложенной С. Брунауэром, Л. Демингом, У. Демингом и Э. Теллером, с петлей гистерезиса, которая может быть связана с капиллярной конденсацией, в данном случае, в крупных мезопорах (500-600нм). Сравнительный анализ изотерм (рис.4), показывает, что диоксид

циркония практически не влияет на значения удельной поверхности материала на основе терморасширенного графита.

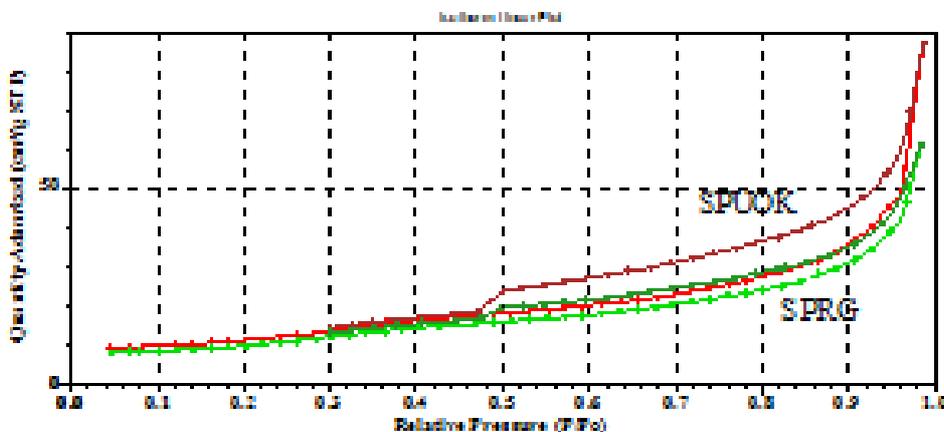


Рис. 4. Полные изотермы адсорбции азота при 77К. SPUOC — композит C-ZrO₂; SPRG — терморасширенный графит

4. Заключение

Таким образом, на основании полученных результатов можно заключить что в присутствии графитовой матрицы стабилизируется кубическая модификация диоксида циркония и замедляется рост наночастиц, размер кристаллитов которых составляет около 20 нм.

При получении композита C-ZrO₂ для предотвращения агломерации наночастиц диоксида циркония и распределения их в межслоевом пространстве графитовой матрицы, по-видимому, целесообразно вводить оксидные компоненты на стадии интеркаляции.

Экспериментально показана возможность получения нанокompозитов в виде конструктивных изделий.

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)).

Литература

- [1] Махорин К.Е., Кожан А.П., Веселов В.В. Вспучивание природного графита, обработанного серной кислотой // Хим. Технология — 1985. — Т. 2 — С. 3–6.
- [2] Ярошенко А.П., Савоськин М.В. Высококачественные вспучивающиеся соединения интеркалирования графита – новые подходы к химии и технологии // Журн. прикл. химии — 1995. — Т. 68, № 8 — С. 1302–1306.
- [3] Антонов А.Т., Тимонин В.А., Федосеев С.Д., Макевина Л.Ф. Изучение условий формирования порошкообразных материалов без применения полимерных связующих. // ХТТ. — 1984. — Т. 1. — С. 114–117.
- [4] Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. — М.: «Аспект Пресс», 1997. — 718с.
- [5] Дидейкин А.Е., Соколов В.В., Саксеев Д.А., Байдакова М.В., Вуль А.Я. Свободные графеновые пленки из терморасширенного графита. // ЖТФ. — 2010. — Т. 80, № 9, — С. 146–149.

- [6] Гусаров В.В., Суворов С.А. Температура плавления локально-равновесных поверхностных фаз в поликристаллических системах на основе одной объемной фазы. // Журн. прикл. химии — 1990. — Т. 63, № 8 — С. 1689–1694.
- [7] 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.
- [8] Gusarov V.V., Popov I. Yu. Flows in two-dimensional nonautonomous phases in polycrystalline system. // Nuovo Cim. D. — 1996. — V. 18D, № 7. — С. 1834–1840.
- [9] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Зародышеобразование в средах с распределенными в них наночастицами другой фазы // ДАН — 2009. — Т. 424, № 5 — С. 641–643.
- [10] Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Особенности процесса фазообразования в наноккомпозитах // Журн. общей химии. — 2010. — Т. 80, № 3. — С. 359–364.
- [11] Кононова С.В., Корыткова Э.Н., Ромашкова К.А., Кузнецов Ю.П., Гофман И.В., Светличный В.М., Гусаров В.В. Наноккомпозит на основе полиамидоимида с гидросиликатными наночастицами различной морфологии. // Журн. прикл. химии. — 2007. — Т. 80, № 12 — С. 2064–2070.
- [12] Yudin V.E., Otaigbe J.U., Svetlichnyi V.M., Korytkova E.N., Almyasheva O.V., Gusarov V.V. Effects of nanofiller morphology and aspect ratio on the rheo-mechanical properties of polyimide nanocomposites. // Express Polymer Letters. — 2008. — V. 2, № 7 — С. 485–493.
- [13] Альмяшева О.В., Власов Е.А., Хабенский В.Б., Гусаров В.В. Термическая устойчивость и каталитические свойства композита аморфный Al₂O₃-нанокристаллы ZrO₂. // Журн. прикл. химии. — 2009. — Т. 82, № 2. — С. 224–229.
- [14] Альмяшева О.В. Гидротермальный синтез, структура и свойства нанокристаллов и наноккомпозитов в системе ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂: Автореф. дис. канд. хим. наук. ИХС РАН. Санкт-Петербург. 2007, 24 с.
- [15] 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.
- [16] 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. 26–37.
- [17] Уэлс А. Структурная неорганическая химия. Т. 3, Пер. с англ. — М.: Мир, 1988. — С. 18–22.

C-ZrO₂ NANOCOMPOSITE BASED ON THERMALLY EXPANDED GRAPHITE

A. Orlova, V.V. Sokolov, J.A. Kukushkina, O.V. Almjasheva

The possibility of the formation of thermally stable of pseudo cubic-ZrO₂ nanocrystals in combination with the thermally expanded graphite is shown.

Keywords: Nanoparticles, nanocomposites, thermally expanded graphite, nanoreactor, ZrO₂.

V.V. Sokolov – Ioffe Physical Technical Institute, Saint Petersburg, Russia, Senior Researcher, Ph.D. in Technical.

J.A. Kukushkina – Ioffe Physical Technical Institute, Saint Petersburg, Russia, Senior Researcher, Ph.D. in Chemistry, kukujulia@gmail.com

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

ИНФОРМАЦИЯ И ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Требования к оформлению статей для журнала «Наносистемы: физика, химия, математика»

Журнал принимает к публикации исследовательские и обзорные статьи, а также краткие научные сообщения, нигде ранее не опубликованные и не принятые к изданию в других журналах. Статьи могут быть предоставлены на русском или английском языке. Все статьи рецензируются, после чего при необходимости возвращаются автору на доработку. Плата за публикацию рукописей не взимается.

Предоставляемые материалы

1. Файл статьи на русском или английском языке, содержащий индекс УДК, название статьи, инициалы и фамилии авторов, полные названия мест работы, электронный адрес, аннотацию, ключевые слова, индекс PACS (рекомендовано), текст статьи, список литературы.
2. Файлы с иллюстрациями, файлы с таблицами.
3. Файл Summary на английском языке, содержащий название статьи, фамилии и инициалы авторов, названия мест работы, адреса электронной почты, аннотацию статьи, ключевые слова, а также подробную информацию об авторах: Ф.И.О. полностью, место работы, должность, ученая степень, ученое звание.
4. Сопроводительное письмо (для русскоязычных авторов), содержащее на русском языке информацию о статье (название статьи, индекс УДК, ключевые слова, аннотацию, список литературы) и о всех авторах (фамилии, имена, отчества, полное название мест работы, почтовый адрес с индексом, номер контактного телефона с кодом города, электронный адрес).
5. Экспертное заключение о возможности опубликования статьи в открытой печати (для авторов из России).

Авторские материалы могут быть переданы в редакцию на любом электронном носителе, присланы на электронные адреса nanojournal.ifmo@gmail.com; ropov@mail.ifmo.ru или представить через электронный сайт журнала <http://nanojournal.ifmo.ru>

Требования к оформлению текста

Статьи принимаются в формате LaTeX (предпочтительно) или MS Word.

Рекомендованный объем кратких сообщений 4-6 страниц, исследовательских статей 6-15 страниц, обзоров до 30 страниц.

Формат страницы – А4, поля страницы: правое - 2 см, остальные - 2,5 см. Шрифт – Times New Roman, размер шрифта – 12 pt, межстрочный интервал – 1. Абзацный отступ – 1,5 см. Название статьи печатается заглавными буквами, размер шрифта 16 pt, полужирный, выравнивается по центру. Инициалы и фамилии авторов печатаются шрифтом 12 pt, обычный, выравнивается по центру. Название организации и электронный адрес печатается шрифтом 12 pt, обычный, выравнивается по центру. Аннотация печатается шрифтом 10 pt, обычный, выравнивается по ширине. Объем не

должен превышать 150 слов. Ключевые слова печатаются шрифтом 10 pt, обычный, выравнивается по ширине. Названия разделов печатаются шрифтом Times New Roman, 12 pt, полужирный, межстрочный интервал - 1, выравнивается по левому краю, отделяется от предыдущего раздела полуторной пустой строкой. Название подразделов печатаются шрифтом Times New Roman, 12 pt, полужирный, межстрочный интервал - 1, выравнивается по левому краю, отделяется от предыдущего подраздела пустой строкой. Подписи к рисункам печатаются шрифтом 10 pt, обычный, без абзацного отступа, выравнивается по ширине.

Оформление статьи в LaTeX

При подготовке статьи в LaTeX, пожалуйста, включайте в предоставляемые материалы как исходный текст LaTeX, так и откомпилированный PDF файл. Вы можете использовать любые пакеты LaTeX, которые входят в стандартные дистрибутивы. Если вы вынуждены использовать специфический пакет, вы должны приложить все необходимые для компиляции файлы. Определенные вами макросы не должны переопределять уже существующие.

Для включения рисунков в текст используйте стандартные команды, например, `\includegraphics`, или создавайте рисунки с помощью команд LaTeX. Обратите внимание, что использование команд PostScript для создания специальных эффектов непосредственно в тексте статьи запрещено.

Для набора выделенных формул используйте окружение `equation`.

Для ускорения процесса подготовки вашей статьи, подготовленной в LaTeX, вы можете использовать созданный нами класс `nsart.cls` (который можно запросить в редакции или скачать с сайта журнала <http://nanojournal.ifmo.ru/>).

Оформление статьи в MS Word

При оформлении статьи в MS Word формулы набираются в редакторе Math Type. Функции и символы химических элементов набираются шрифтом Times New Roman, прямой; переменные Times New Roman, наклонный; греческие буквы - Symbol, прямой; символы - Symbol, прямой; матрицы-вектора - Times New Roman, прямой, полужирный; числа - Times New Roman, прямой. Размеры: обычный – 14 pt, крупный индекс – 10 pt, мелкий индекс – 8 pt, крупный символ – 16 pt, мелкий символ – 12 pt. Нумерацию формул и ссылки на литературу желательно делать вручную.

Требования к иллюстрациям

Иллюстрации предоставляются отдельными файлами. Предпочтительнее использовать векторные форматы файлов (eps, ps). Если же используются растровые форматы файлов (bmp, jpeg, png), то разрешение файлов должно быть не менее 300 dpi. Иллюстрации должны быть контрастны, так как в печатной версии все иллюстрации будут черно-белыми. В электронной версии журнала сохраняются цветные иллюстрации.

Требования к названиям файлов

В названиях файлов используйте английский алфавит. Старайтесь выбирать названия файлов иллюстраций согласно их номерам в статье, например: `fig1.eps` и т.п.

Требование к оформлению библиографии/списка литературы

Ссылки на список литературы даются только в тексте статьи цифрами в квадратных скобках (в LaTeX необходимо использовать автоматическую нумерацию с помощью команды `\cite{...}`).

Список литературы оформляется по следующему образцу:

- [1] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название книги. — СПб.: Наука, 2000. — 281 с.
- [2] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название статьи // Название журнала. — 2000. — Т. 1, № 5. — С. 17-23.
- [3] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название доклада // Сборник трудов конференции «Название конференции», место и дата проведения. — С. 17-23.
- [4] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название статьи. — 2010. URL/arXiv: <http://books.ifmo.ru/ntv>.
- [5] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название патента // Патент РФ № 11111. — 2010. Бюл. № 33. — 5 с.
- [6] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название диссертации // Дис. докт. физ.-мат. наук. — СПб., 2000. — 105 с.

SUMMARIES

DIRECT AND INVERSE PROBLEMS IN THE MODEL OF QUANTUM GRAPHS

I.S. Lobanov, E.S. Trifanova

Here we present a detailed statement about solving of spectral and transport problems for quantum graphs. The practical prescriptions for finding the energy of pi-electrons and current-voltage characteristics for aromatic at the disposal of models of quantum graphs are suggested. We propose an algorithm increasing the precision of numerical solution and discuss the facilities for parallel computations. Here we also suggest the method of inverse problem solution which plays an important role in engineering.

Keywords: quantum graphs, electronic properties, models of aromatic, algorithms of supercomputer modeling.

I.S. Lobanov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, lobanov.igor@gmail.com.

E.S. Trifanova – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, etrifanova@gmail.com.

TOPOGRAMS PRODUCTION WITH USE OF PULSED TERAHERZ REFLECTOMETER

M.S. Kulya, Ya.V. Grachev, V.G. Bespalov

It has been considered the possibilities of the experimental setup for temporary registration form of pulsed THz radiation reflected from objects (THz reflectometer) for pulsed terahertz imaging reflectometry and tomography, the visualization of internal objects structures which are transparent in the THz frequency range. It has been received two- and three-dimensional topograms test object and defined resolution limit of the method. It has been found that the space-time registration form of the reflected pulses can effectively generate topograms of surfaces with relief depth ranging from 1 to 1000 microns.

Key words: pulsed terahertz radiation, tomography, reflectometry, flaw detection.

Maksim Kulya – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, postgraduate, research engineer, Master of Science, maxk2350@yandex.ru

Yaroslav Grachev – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, postgraduate, research engineer, Master of Science, gachev_y@mail.ru

Victor Bespalov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, Doctor of Science, Professor, victorbespaloff@gmail.com

NANOPHOTONICS INTEGRATED CIRCUITS SIMULATION: FDTD METHOD

K.S. Ladutenko, P.A. Belov

This paper considers the functionality of FDTD (Finite difference time-domain) method for parallel computing; the main difficulties that arise in its practical use are listed; a comparison with other numerical methods of electromagnetic phenomena simulation is made. The requirements to performance balance of supercomputer node, at which effective implementation of the parallel version of FDTD method is possible, are specified. The need for computing at exaflops scale for solving the tasks of integral nanophotonics is shown, an approach to solving such problems is proposed.

Key words: FDTD, FDTD method, parallel FDTD, Finite Difference Time Domain.

Konstantin Ladutenko – Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia, junior research fellow, fisik2000@mail.ru

Pavel Belov – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, chief research fellow, Doctor of Science, belov@phoi.ifmo.ru

POLARIZATION PHENOMENA IN COHERENT EXCITATION IN THE PRESENCE OF A STRONG MAGNETIC FIELD

A.G. Petrashen , N.V. Sytenko

The coherence excitation of the atomic states in the presence of strong magnetic field can lead to the appearance of the dark states.

Key words: coherent excitation, polarization of radiation, dark state.

A.G. Petrashen – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia, Doctor of Science, Professor, apetrashen@mail.ru

N.V. Sytenko – Saint Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Saint Petersburg, Russia.

DESCRIPTION OF THE DEPENDENCE BETWEEN THE SPALL STRENGTH AND STRAIN RATE FOR METALS USING MORSE POTENTIAL

P.V. Tkachev, A.M. Krivtsov

Comparison of the computer simulation of spall fracture and real experiments is presented. Simulation using particle dynamic method with Morse potential is carried out. The dependences of the spall fracture parameters on the dimensionless parameter k which characterize the width of the potential well is obtained. The values of the parameter k that allow one to describe the results of real experiments for some metals are presented.

Key words: particle dynamic method, spall fracture, Morse potential.

Pavel Tkachev – Saint Petersburg State Polytechnical University, Saint Petersburg, Russia, Postgraduate, pavel@paveltkachev.ru

Anton Krivtsov – Saint Petersburg State Polytechnical University, Saint Petersburg, Russia, Head of Department “Analytical mechanics”, Doctor of Science, Professor, akrivtsov@bk.ru

METHOD OF THE “IMAGINARY BOUNDARY” IN THE STUDY OF THE OPTICAL PROPERTIES OF ORDERED NANOSTRUCTURES

A.S. Shalin, A.S. Kadochkin

Optical properties of spatially ordered nanocomposites consisting of spherical dielectric nanoparticles have been investigated. We proposed an analytical solution allowing us to use simple Airy formulas (“imaginary boundary” method) to describe interaction of a light with an ordered nanostructure without averaging of optical constants over the volume. We show the good agreement with strict numerical simulations’ results.

Key words: metamaterial, Airy formulae, imaginary boundary.

Alexander Shalin – Kotel’nikov Institute of Radio Engineering and Electronics (Ul’yanovsk Branch), Russian Academy of Sciences, Ul’yanovsk, Russia, Ul’yanovsk State University, Ul’yanovsk, Russia, PhD in Physics, shalin_a@rambler.ru

Alexey Kadochkin – Ul’yanovsk State University, Ul’yanovsk, Russia, PhD in Physics, askadochkin@sv.ulsu.ru

CERAMIC AND COMPOSITE NANOMATERIALS BASED ON CALCIUM ORTHOPHOSPHATES

A.A. Afonko, S.A. Kirillova, V.I. Almjashev

The results of synthesis and physicochemical analysis of ceramic and composite materials based on calcium phosphates are presented. The structure and properties of the materials by techniques such as X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy and microindentation was characterized. Influence of parameters of ultrasonic, hydrothermal and thermal treatment on the properties of the synthesis products was investigated. The values of linear shrinkage, water absorption and porosity of ceramic samples were determined. The possibility of obtaining promising for use nanoceramics containing phase double phosphates of calcium and alkali metal, which has an unusual microstructure and high degree of resorption was shown.

Key words: calcium phosphates, nanoparticles, chemical deposition, ultrasonic and hydrothermal synthesis, ceramics, bioresorption.

Alina Afonko – Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, Russia, MA student, afon4ik_alina@mail.ru

Svetlana Kirillova – Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, Russia, assistant, refractory-sveta@mail.ru

Vyacheslav Almjashev – Saint Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, Russia, assistant, vac@mail.ru

ABOUT MECHANISM OF INITIAL STAGE OF FORMATION OF NANOSTRUCTURES IN THE CONDITIONS OF SUPER-LOW TEMPERATURES

A.P. Belyaev, V.P. Rubets, V.V. Antipov, N.S. Bordei

It is reported about results of the study of processes of nucleation at the synthesis of binary compounds A_2B_6 from vapor phase on the substrate cooled by liquid nitrogen. It is presented curves of condensation, electron diffraction patterns, microphotographs of the surface and distribution functions of group of islands - nucleation centers on the earlier stages of growth of nano-sized system. The results are rationalized in frame of model of the type of Stranskoi-Krastanov one, modified for excess chemical energy.

Keywords: nano-particles, cryochemical synthesis, nucleation, Stranskoi-Krastanov model, A_2B_6 compounds, structural studies.

Alexei Belyaev – Saint Petersburg State Chemical-Pharmaceutical Academy, Saint Petersburg, Russia, head of the department, professor, doctor of technical sciences, Belyaev@lti-gti.ru, Alexei.Belyaev@pharminnotech.com

Vladimir Rubets – Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia, associate professor, candidate in sciences

Vladimir Antipov – Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Saint Petersburg, Russia, head of the laboratory

Nikolai Borei – Saint Petersburg State Chemical-Pharmaceutical Academy, Saint Petersburg, Russia, post graduate student

INVESTIGATION OF NANOCOMPOSITE MATERIALS WITH HIERARCHICAL STRUCTURE BASED ON Y-FE-SI-O

I.E. Gracheva, K.G. Gareev, V.I. Moshnikov, V.A. Almjashv

Film nanostructured materials and powders-xerogels of sols based on the system Y-Fe-Si-O were obtained by sol-gel method. Investigations of the properties of nanocomposite materials by atomic force microscopy, X-ray diffraction and thermal desorption of nitrogen were carried out.

Keywords: nanocomposite materials, sol-gel technology, yttrium iron garnet.

Irina Gracheva – St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, Russia, Associate professor, PhD, iegrachova@mail.ru

Kamil Gareev – St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, Russia, postgraduate, kggareev@yandex.ru

Vyacheslav Moshnikov – St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, Russia, assistant, vac@mail.ru

Vyacheslav Almjashv – St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”, Saint Petersburg, Russia, professor, doctor of sciences, vamoshevik@mail.ru

SYNTHESES OF BARIUM HYDROFLUORIDE AND BARIUM FLUORIDE FROM NITRATE WATER SOLUTIONS

A.A. Luginina, P.P. Fedorov, S.V. Kouznetsov,
M.N. Mayakova, V.V. Voronov, A.E. Baranchikov

Reactions of barium nitrate water solutions with hydrofluoric acid were studied. Barium hydrofluoride $\text{BaF}_2 \cdot \text{HF}$ is the product of reaction at any ratio and concentrations of initial solutions. Barium fluoride BaF_2 is formed under using of NH_4F as precipitate agent and as a result of interaction of BaCO_3 with HF solution. SEM and XRD analysis were used for characterization of phase composition and morphology of particles.

Keywords: nanofluorides, barium fluoride, barium hydrofluoride.

Anna Luginina – General Physics Institute RAS, Moscow, Russia, Senior Research Fellow, Ph.D., aal@lst.gpi.ru

Pavel Fedorov – General Physics Institute RAS, Moscow, Russia, Head of Lab, Doctor, Professor, ppf@lst.gpi.ru

Sergey Kouznetsov – General Physics Institute RAS, Moscow, Russia, Senior Research Fellow, Ph.D., ksv@lst.gpi.ru

Mariya Mayakova – General Physics Institute RAS, Moscow, Russia, Junior Research, manjakova@gmail.com

Valerii Voronov – General Physics Institute RAS, Moscow, Head of Sect., Senior Research Fellow, Ph.D., voronov@lst.gpi.ru

Aleksandr Baranchikov – Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Moscow, Russia, Senior Research Fellow, Ph.D., a.baranchikov@yandex.ru

C-ZrO₂ NANOCOMPOSITE BASED ON THERMALLY EXPANDED GRAPHITE

A. Orlova, V.V. Sokolov, J.A. Kukushkina, O.V. Almjasheva

The possibility of the formation of thermally stable of pseudo cubic-ZrO₂ nanocrystals in combination with the thermally expanded graphite is shown.

Keywords: Nanoparticles, nanocomposites, thermally expanded graphite, nanoreactor, ZrO₂.

V.V. Sokolov – Ioffe Physical Technical Institute, Saint Petersburg, Russia, Senior Researcher, Ph.D. in Technical.

J.A. Kukushkina – Ioffe Physical Technical Institute, Saint Petersburg, Russia, Senior Researcher, Ph.D. in Chemistry, kukujulia@gmail.com

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