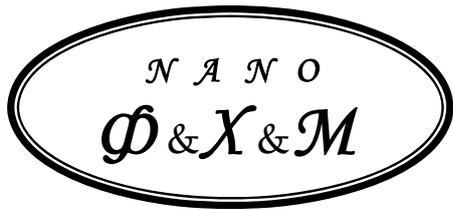


Министерство образования и науки Российской Федерации  
Санкт-Петербургский государственный университет  
информационных технологий, механики и оптики

***НАНОСИСТЕМЫ:  
ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА***

**2010, том 1, № 1**

**Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics**  
2010, volume 1(1)



# НАНОСИСТЕМЫ: ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА

## РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

**Председатель** – д.т.н., проф. В.Н. Васильев (*СПбГУ ИТМО, С.-Петербург*),  
академик РАН В.М. Иевлев (*ВГУ, Воронеж*), академик РАН А.И. Русанов (*СПбГУ, С.-Петербург*), академик РАН Ю.Д. Третьяков (*МГУ, Москва*)

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

**Члены редколлегии:**

академик РАН В.Н. Пармон (*НГУ, Новосибирск*); академик РАН П.Д. Саркисов (*МХТИ, Москва*); чл.-корр. РАН Е.А. Гудилин (*МГУ, Москва*); чл.-корр. РАН И.В. Мелихов (*МГУ, Москва*); д.ф.-м.н., проф. В.Г. Беспалов (*СПбГУ ИТМО, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. А.Я. Вуль (*ФТИ РАН, С.-Петербург*); д.ф.-м.н., проф. А.О. Голубок (*СПбГУ ИТМО, С.-Петербург*); д.х.н., проф. А.Л. Ивановский (*ИХТТ УрО РАН и УрГУ, Екатеринбург*); д.ф.-м.н., проф. С.А. Козлов (*СПбГУ 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 (*СПбГУ 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.ф.-м.н., с.н.с. А.В. Чижов (*ОИЯИ, Дубна*); к.х.н., доц. О.В. Альмяшева (*СПбГЭТУ «ЛЭТИ», С.-Петербург*); к.ф.-м.н., доц. С.А. Чивилихин (*СПбГУ 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*)

**Редакторы:**

к.т.н., доц. И.В. Блинова (*СПбГУ ИТМО, С.-Петербург*); к.ф.-м.н., доц. М.А. Скрыбин (*СПбГУ ИТМО, С.-Петербург*)

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

**Телефон:** (812)232-67-65

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

**E-mail:** [popov@mail.ifmo.ru](mailto:popov@mail.ifmo.ru)



# **NANOSYSTEMS:** **PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS**

## **EDITORIAL COUNCIL**

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

## **EDITORIAL BOARD**

**Editor-in-Chief** – academician N.F. Morozov (*St. Petersburg*)

**Vice Editor-in-Chief** – I.Yu. Popov (*St. Petersburg*)

### **Section Co-Editors:**

Physics – V.M. Uzdin (*St. Petersburg*),

Chemistry – Corresponding member of RAS V.V. Gusarov (*St. Petersburg*),

Mechanics – A.K. Belyaev (*St. Petersburg*),

Mathematics – I.Yu. Popov (*St. Petersburg*)

### **Members:**

Academician V.N. Parmon (*Novosibirsk*); Academician P.D. Sarkisov (*Moscow*);  
Corresponding member of RAS E.A. Gudilin (*Moscow*); 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. Bespalov  
(*St. Petersburg*); S.A. Chivilikhin (*St. Petersburg*); A.V. Chizhov (*Dubna*); A.O. Golubok  
(*St. Petersburg*); A.L. Ivanovskii (*Ekaterinburg*); A.A. Kiselev (*Wisconsin*); S.A. Kozlov  
(*St. Petersburg*); Yu.B. Kudasov (*Sarov*); S.E. Kul'kova (*Tomsk*); V.A. Margulis (*Saransk*);  
G.P. Miroshnichenko (*St. Petersburg*); H. Neidhardt (*Berlin*); B.S. Pavlov (*St. Petersburg and  
Auckland*); V.P. Romanov (*St. Petersburg*); V.Ya. Rudyak (*Novosibirsk*); V.M. Talanov  
(*Novocherkassk*); A.Ya. Vul (*St. Petersburg*)

### **Editors:**

I.V. Blinova (*St. Petersburg*); M.A. Skryabin (*St. Petersburg*)

**Address:** SPbSU ITMO, 197101, St. Petersburg, Kronverkskiy pr., 49, room 311

**Phone:** (812)232-67-65

**Journal site:** <http://books.ifmo.ru/nanojournal>

**E-mail:** [popov@mail.ifmo.ru](mailto: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

|   |            |
|---|------------|
| <b>От редколлегии НФХМ</b>  | <b>6</b>   |
| А.П. Алоджанц, С.М. Аракелян, С.Н.Багаев<br><b>Фазовые переходы и хранение квантовой оптической информации на основе поляритонов в пространственно-периодических структурах</b> | <b>7</b>   |
| О.В. Альмяшева, Б.А. Федоров, А.В. Смирнов, В.В. Гусаров<br><b>Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях</b>  | <b>26</b>  |
| О.В. Андреева, И.Е. Обыкновенная<br><b>Нанопористые матрицы НПС-7 и НПС-17 – возможности использования в оптическом эксперименте</b>  | <b>37</b>  |
| Е.А. Беленков, И.В. Шахова<br><b>Структура карбиноидных нанотрубок</b>  | <b>54</b>  |
| А.Н. Еняшин, А.Л. Ивановский<br><b>Нанотубулярные композиты: моделирование капиллярного заполнения нанотрубок дисульфида молибдена молекулами <math>TiCl_4</math></b>           | <b>63</b>  |
| В.В. Иванов, В.М. Таланов<br><b>Модулярное строение наноструктур: информационные коды и комбинаторный дизайн</b>  | <b>72</b>  |
| G. Martin, A.M. Yafyasov, B.S. Pavlov<br><b>Resonance one-body scattering on a junction</b>   | <b>108</b> |
| И.В. Мелихов<br><b>Эволюционный подход к созданию наноструктур</b>  | <b>148</b> |
| В.Я. Рудяк, А.А. Белкин<br><b>Моделирование коэффициентов переноса наножидкостей</b>  | <b>156</b> |
| A.V. Shorokhov, V.A. Margulis<br><b>Intraband resonance scattering of electromagnetic radiation in anisotropic quantum dots</b>   | <b>178</b> |
| <b>Информация и правила для авторов</b>   | <b>188</b> |
| <b>Summary</b>  | <b>194</b> |

# Content

|   |            |
|---|------------|
| <b>From Editorial Board of NPCM</b>   | <b>6</b>   |
| A.P. Alodjants, S.M. Arakelian, S.N. Bagayev<br><b>Phase transition and storage of quantum optical information using polaritons in spatially-periodical structures</b>            | <b>7</b>   |
| O.V. Almjasheva, B.A. Fedorov, A.V. Smirnov, V.V. Gusarov<br><b>Size, morphology and structure of the particles of zirconia nanopowder obtained under hydrothermal conditions</b> | <b>26</b>  |
| O.V. Andreeva, I.E. Obyknovennaya<br><b>Nanoporous matrices NPG-7 and NPG-17 – opportunities of using in optical experiment</b>   | <b>37</b>  |
| E.A. Belenkov, I.V. Shahova<br><b>Structure of carbynoid nanotubes</b>  | <b>54</b>  |
| A.N. Enyashin, A.L.Ivanovskii<br><b>Nanotubular composites: modeling of capillary filling of nanotubes of disulfide of molybdenum by molecules of <math>TiCl_4</math></b>         | <b>63</b>  |
| V.V. Ivanov, V.M. Talanov<br><b>Principle of modular building of nanostructures: the information codes and the combinatorial design</b>   | <b>72</b>  |
| G. Martin, A.M. Yafyasov, B.S. Pavlov<br><b>Resonance one-body scattering on a junction</b>   | <b>108</b> |
| I.V. Melikhov<br><b>Evolutionary approach to nanostructures formation</b>   | <b>148</b> |
| V.Ya. Rudyak, A.A. Belkin<br><b>Modeling of transition coefficients of nanofluids</b>   | <b>156</b> |
| A.V. Shorokhov, V.A. Margulis<br><b>Intraband resonance scattering of electromagnetic radiation in anisotropic quantum dots</b>   | <b>178</b> |
| <b>The information and rules for authors</b>  | <b>188</b> |
| <b>Summary</b>  | <b>194</b> |

## ОТ РЕДКОЛЛЕГИИ НФХМ

Развитие технологий в наше время вышло на уровень создания и активного использования систем, размеры которых занимают промежуточное положение между атомными и микроскопическими. Именно такие системы обеспечили гигантский скачок в физических и химических технологиях благодаря сочетанию квантовых и классических свойств, случайности и детерминированности. Технический прогресс выдвинул целый комплекс задач перед фундаментальной наукой. И именно достижения фундаментальной науки открыли возможность создания прорывных нанотехнологий в физике, химии, биологии. Причем влияние оказывается взаимным. Прогресс в создании наносистем привел к появлению новых объектов для фундаментальных исследований, без результатов которых новые нанотехнологии не могут не только развиваться, но даже и возникнуть.

Наш журнал посвящен фундаментальным проблемам физики, химии и математики, касающимся всех аспектов науки о наносистемах. В нем рассматриваются как теоретические, так и экспериментальные задачи физики и химии наносистем, включая методы их конструирования и создания, исследования их строения и свойств, поведения при внешних воздействиях, возможности использования. Принимаются работы, непосредственно или концептуально связанные с ключевыми свойствами наносистем. Нанотехнологии потребовали создания новых методов математического моделирования и математической физики, а также развития имеющихся методов для распространения их на изучение новых объектов, многие из которых ранее просто отсутствовали. Соответствующие математические проблемы будут освещаться в нашем журнале.

Наш журнал ставит целью раздвинуть рамки узко-специализированных публикаций, затронуть широкий спектр методов, используемых при изучении мезо- и нано- масштабных систем, процессов, структур и устройств, при управлении нанообъектами и при их создании, при интеграции наноэффектов и наноприборов в функциональные системы больших размеров.

Журнал принимает к публикации обзорные статьи, посвященные актуальным фундаментальным проблемам науки о наносистемах. Обзоры могут заказываться редакцией или предлагаться авторами в инициативном порядке. Объем обзорной статьи, как правило, не превышает 30 страниц. Обзоры большего объема принимаются к печати по специальному решению редакционной коллегии. Журнал публикует исследовательские статьи и краткие сообщения. Все представленные материалы проходят тщательное рецензирование. Не принимаются к публикации компилятивные работы и статьи учебно-методического характера.

В.Н. Васильев

# ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ХРАНЕНИЕ КВАНТОВОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛЯРИТОНОВ В ПРОСТРАНСТВЕННО-ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

А. П. Алоджанц<sup>1</sup>, С. М. Аракелян<sup>1</sup>, С. Н. Багаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Владимирский государственный университет, Владимир

<sup>2</sup> Институт лазерной физики РАН, Новосибирск

alodjants@vlsu.ru, arak@vlsu.ru, bagayev@laser.nsc.ru

**PACS 42.50.Nn, 05.30.Jp, 32.70.Jz**

В работе обсуждаются различные аспекты фазовых переходов и бозе-эйнштейновской конденсации (БЭК) для двумерного газа поляритонов, формирующихся в полупроводниковых и атомных микро- и наноструктурах; рассмотрение ведется с точки зрения существующих экспериментальных возможностей и имеющихся технологических достижений. Предложен новый тип пространственно-периодической структуры - поляритонный кристалл (ПК), образованный двумерной решеткой удерживаемых двухуровневых атомов и взаимодействующих с электромагнитным полем в решетке туннельно-связанных микрорезонаторов. Основной акцент сделан на выяснении механизмов формирования когерентных поляритонов, определяемых связанными состояниями оптического поля и атомной среды для нижней ветви дисперсионной кривой поляритонов. Проанализированы случаи существенного изменения (замедления) групповой скорости оптических волновых пакетов в условиях квазиконденсации (или истинной конденсации) поляритонов. Показано, что структура ПК позволяет полностью локализовать поляритоны, что может быть использовано как для получения квазиконденсации поляритонов нижней дисперсионной ветви, так и для записи и хранения квантовой оптической информации распространяющегося светового излучения.

**Ключевые слова:** фазовые переходы, пространственно-периодические среды и фотонные кристаллы, поляритоны, квантовая информация.

## 1. Введение. Фазовые переходы в системе двумерного газа поляритонов

Эксперименты по бозе-эйнштейновской конденсации (БЭК) макроскопически большого числа атомов (см. например, [1]) оказали большое влияние на развитие различных направлений современной квантовой и лазерной физики, а также в приложениях для задач квантовой информации и фотоники. При реализации БЭК, когда в условиях температурного фазового перехода макроскопически большое число атомов находится на основном (нижнем) квантовом уровне, формируется новое когерентное состояние вещества. Это проявляется в том, что, например, в предельном случае температуры  $T = 0$  ансамбль атомов конденсата, как и каждый атом в отдельности, описываются общей волновой функцией  $\Psi(r, t)$ , соответствующей когерентному состоянию. В данном аспекте явление БЭК аналогично процессу лазерной генерации, когда, например, в резонаторных схемах происходит фазовая синхронизация мод светового излучения (ср. с [2]). Отличительной особенностью состояния БЭК атомов является их равновесное состояние, что для «стандартных» лазерных систем (с инверсией населенностей) является практически невыполнимым ввиду

не равновесного характера взаимодействия среды и квантованного поля излучения в резонаторе (ср. с [3]). Для источников когерентного излучения *без инверсии* населенностей, таких как лазеры без инверсии населенностей [4], низкопороговые поляритонные лазеры [5] и др. вопросы получения термодинамического равновесия связанных состояний среды и поля являются на сегодняшний день чрезвычайно актуальными и требуют своего отдельного рассмотрения в каждом конкретном случае, в т. ч. и с учетом временного масштаба протекающих физических процессов (ср. с [6]). Именно такие, безинверсные системы анализируются в данной работе.

Несмотря на впечатляющие успехи в плане получения БЭК атомов, необходимость поддержания сверхнизких температур (десятки нК) налагает принципиальные ограничения на возможность их практического использования. В этой связи чрезвычайно важным становится вопрос о получении макроскопически когерентных состояний вещества при относительно высоких (вплоть до комнатных) температурах.

Возможным решением данной проблемы может быть использование квазиконденсации двумерного слабозаимодействующего бозе-газа поляритонов; такая квазиконденсация происходит в результате фазового перехода Костерлица—Таулеса (Kosterlitz—Thouless) к сверхтекучему состоянию двумерных бозе-систем, для которых истинная (true) бозе-Эйнштейновская конденсация (в отсутствии удержания частиц газа в ловушке) невозможна. Хотя данные состояния нельзя считать конденсатом в строгом термодинамическом смысле из-за неравновесного состояния системы в целом, однако при определенных условиях, налагаемых на характер реализуемых взаимодействий, и в заданных временных интервалах термализации, поляритоны, действительно, могут конденсироваться; их распределение удовлетворяет функции распределения Бозе—Эйнштейна идеального газа бозонов (см. [7]).

В настоящее время определенный успех в получении квазиконденсации поляритонов достигнут для полупроводниковых микро- и наноструктур — квантовых ям, помещенных в полупроводниковые микрорезонаторы, которым посвящено большое количество публикаций — см, например, [8–11]. В частности, в работе [8] для этих целей был задействован полупроводниковый микрорезонатор на основе структуры CdTe/CdMgTe с помещенным внутрь образцом, состоящим из 16 квантовых ям. В эксперименте регистрировалось распределение фотолуминесценции как функции от угла  $\Theta$ , определяемой выражением  $k_{\parallel} = (E/\hbar c) \sin \Theta$ , где  $k_{\parallel}$  — составляющая волнового вектора поляритонов с энергией  $E$ , параллельно зеркалам резонатора. При достижении пороговой мощности  $P_{th} \simeq 1,67$  кВт/см<sup>2</sup> и критической температуре  $T_c = 19$  К поляритоны начинают заполнять низшее энергетическое состояние, соответствующее их нижней дисперсионной ветви. При этом необходимым условием является так называемое условие сильной связи между экситонами и квантованным полем в резонаторе, когда выполняется неравенство (ср. с [2]):

$$\omega_c = \sqrt{\frac{2\pi d^2 \omega_0 n}{\hbar}} \gg 1/\tau_{coh}, \quad (1)$$

где  $\omega_c$  — кооперативная частота, определяющая коллективные эффекты взаимодействия экситонов и поля,  $\omega_0$  — частота перехода,  $d$  — дипольный момент перехода,  $n$  — плотность экситонного газа,  $\tau_{coh}$  — характерное время когерентности среды. При этом само поле является слабым (по числу фотонов).

В таблице 1 приведены численные данные сравнительных характеристик получения бозе-конденсации для двух систем — атомного газа и газа поляритонов. Принципиальным моментом здесь является то, что относительно высокие температуры фазового перехода для поляритонов фактически обусловлены их малой массой.

| Системы<br>Типичные<br>характеристики                               | Атомный газ  | Резонаторные поляритоны в полупроводниковых наноструктурах |
|---|--------------|--|
| Эффективная масса $m/m_{at}$ ,<br>$m_{at}$ — масса свободного атома | 1            | $10^{-9} \sim 10^{-10}$                                    |
| Боровский радиус $a_B$  | 0,01 нм      | 10 нм  |
| Расстояние между частицами<br>$n^{-1/D}$ , $D$ — размерность газа   | 0,1 мкм      | 1 мкм  |
| Время жизни   | 1 с          | 1 ~ 10 пс  |
| Время термализации  | 1 мс         | 1 ~ 10 пс  |
| Критическая температура $T_c$                                       | 1 нК ~ 1 мкК | 1 К ~ 300 К  |

ТАБЛИЦА 1. Сравнительные характеристики БЭК для атомов и поляритонов, образующихся в полупроводниковых структурах, ср. с [1, 7–14]

Обратимся теперь к основным статистическим свойствам ансамбля частиц в двумерном пространстве, к которым можно отнести резонаторные поляритоны при соблюдении условия сильной связи (1).

Переход к квантовому газу бозе-частиц, образующихся на двумерной поверхности, в этом случае реализуется при  $T \leq T_d$ , где

$$T_d = \frac{2\pi\hbar^2 n_2}{mk_B} \quad (2)$$

представляет температуру квантового вырождения газа,  $n_2$  — двумерная плотность частиц в плоскости, перпендикулярной оси резонатора.

Однако, для идеального газа, даже при наличии вырождения, как это известно, не существует (отличной от нуля) температуры фазового перехода к конденсации. Вместе с тем истинная бозе-эйнштейновская конденсация всё же возможна при наличии внешнего потенциала удерживающего частицы в ловушке. В этом случае критическая температура перехода к истинной конденсации может быть определена из выражения (ср. с [12, 13]):

$$T_c = \sqrt{\frac{2\hbar^2 NU_0}{k_B^2 m r_0^2 g_2(2, 0)}}, \quad (3)$$

где  $g_2(2, 0) \approx 1,645$ ,  $r_0$  — поперечный размер области удержания,  $N$  — число частиц,  $U_0$  — потенциал удержания в центре ловушки.

На практике обычно используют гармоническую ловушку с потенциалом удержания частиц:

$$U(r) = U_0 \frac{r^2}{r_0^2}, \quad (4)$$

где  $r$  — поперечная координата. Например, авторы работы [9] для целей удержания поляритонов в условиях (4) использовали постоянное механическое напряжение, приложенное к полупроводниковому образцу. При атомно-оптических взаимодействиях удержание поляритонов может быть достигнуто с помощью специальных волноводов (см. [14]). Заметим, что в условиях имеющихся экспериментов по получению БЭК для связанных состояний среды и поля тепловая энергия  $k_B T$  существенно больше энергии  $\hbar\omega_{tr}$  ( $\omega_{tr} \sim \sqrt{U_0}$ ), определяющей удержание частиц в ловушке, ср. с [6, 9].

В результате при температурах  $T \leq T_c$  двумерный бозе-газ, удерживаемый гармонической ловушкой, находится в основном состоянии; число частиц в этом состоянии  $N_0$

зависит от температуры в соответствии с соотношением:

$$N_0 \approx N \left(1 - (T/T_c)^2\right). \quad (5)$$

С учетом взаимодействия частиц картина существенно меняется. Даже слабое их взаимодействие приводит к так называемой квазиконденсации двумерного бозе-газа, которую называют фазовым переходом Костерлица—Таулеса (см., например, [13]). Суть данного явления заключается в том, что на двумерной поверхности, ограничивающей неидеальный газ бозе-частиц при температурах ниже  $T_{KT}$ , образуются капельки БЭК, обладающие всеми свойствами сверхтекучести, но не являющиеся фазово коррелированными. При этом сама критическая температура  $T_{KT}$  может быть найдена из выражения:

$$T_{KT} = \frac{\pi \hbar^2 n_S}{2mk_B}, \quad (6)$$

где  $n_S$  — плотность сверхтекучей жидкости на двухмерной поверхности. Как показывают расчёты (см., например, [13]), величина  $T_{KT}$  приблизительно в 4 раза меньше температуры вырождения для идеального бозе-газа.

Таким образом, в двумерном случае бозе-газ может претерпевать два различных типа фазовых перехода. При этом для атомных систем значения критических температур истинной конденсации (3), а также квазиконденсации (6) являются чрезвычайно низкими и по-прежнему лежат в областях десятков (сотен) нанокельвинов. С другой стороны, для рассматриваемых в работе бозе-частиц — поляритонов, фазовые переходы могут происходить при значительно более высоких температурах. Это связано в первую очередь с тем, что их эффективная масса существенно меньше массы атомов (см. таблицу 1). Именно данное обстоятельство делает их привлекательными для физических исследований и перспективными для возможных практических приложений.

Следует однако, иметь ввиду, что для полупроводниковых структур характерное время  $\tau_{coh}$  достаточно мало и составляет всего  $10^{-12}$ – $10^{-11}$  с (см. таблицу 1). Кроме того, эффекты ионизации экситонов, а также наличие примесей в образце, которые ограничивают возможности микроскопических систем в рамках существующих технологий, играют негативную роль при получении макроскопического конденсата поляритонов особенно при высоких температурах. Это делает проблематичным его использование в приложениях, например, для целей квантовой обработки информации. В этой связи актуальным представляется получение поляритонного конденсата в атомных микро- и наноструктурах, где время жизни ограничено временем жизни возбужденных атомных состояний, составляющих десятки наносекунд. В частности, в работе [15] впервые было предсказано время термализации связанных (одетых) атомно-оптических состояний и продемонстрировано формирование ими термодинамически равновесного состояния при взаимодействии атомов рубидия с частицами буферного газа при высоком давлении и высокой температуре (530 К), находящихся в условиях оптических столкновений. Явление ограничивалось только спонтанными переходами для возбужденных состояний этих атомов.

В настоящей работе будут рассмотрены квантовые статистические свойства газа поляритонов, формирующихся в атомных микроструктурах, температура которых определяется временем удержания атомов в решетке. Материал статьи распределен следующим образом.

В разделе 2 будет предложена решеточная модель для поляритонов, основанная на удержании двухуровневых атомов в оптической решетке и взаимодействующих с световым полем в системе резонаторов, что позволяет осуществить их (поляритонов) квазиконденсацию. Предельно возможная групповая скорость поляритонов с учетом их взаимодействия, а также неравновесных процессов релаксации обсуждается в разделе 3. Физические основы

записи информации на основе поляритонов нижней дисперсионной ветви, формирующихся в рассматриваемой пространственно-периодической структуре, будут предложены в разделе 4. В заключении сформулированы основные выводы работы.

## 2. Поляритоны в атомных микроструктурах

Пространственно-периодические структуры атомов, заключенных в оптические резонаторы, открывают новые перспективы для исследования критических явлений в связанных атомно-оптических системах. Создание и развитие методов удержания атомов в оптических решетках различной конфигурации способствовало широкому развитию исследований различных аспектов фазовых переходов для связанных атомно-оптических состояний [16]. В частности, речь идет о квантовых фазовых переходах, происходящих при абсолютном нуле температуры, о переходах типа металл-диэлектрик, о фазовых переходах к сверхизлучению, и др. (см., например, [17–21]).

С другой стороны, современный уровень развития нанотехнологий и нанофотоники делает возможным создание периодических структур на основе цепочек связанных микрорезонаторов — так называемые связанные волноводные оптические резонаторы (coupled resonator optical waveguides), в которых помещены двух- или трех- уровневые атомы [22]. При этом наиболее перспективным выглядит использование микрорезонаторов нового поколения (см. например, [23]) с высоким  $Q$ -фактором, для которых условие сильной связи между квантованным излучением и атомами выполняется вплоть до одиночного атома.

В этой связи недавно нами был предложен так называемый поляритонный кристалл (ПК), позволяющий полностью локализовать поляритоны в своей структуре, аналогично «запиранию» фотонов в фотонном кристалле [21].

На рис. 1 представлена модель двумерного поляритонного кристалла, рассматриваемого нами. Она состоит из решетки  $M$  туннельно-связанных микрорезонаторов в плоскости  $XY$ , образованных в структуре двумерного фотонного кристалла с дефектами. При этом каждый резонатор содержит небольшое (но макроскопическое) количество двухуровневых атомов, взаимодействующих с электромагнитным полем. Кроме того, система атомов снаружи помещена в двумерную оптическую решетку, минимумы которой совпадают с местоположением резонаторов, образованных дефектами фотонного кристалла.

Можно показать, что в приближении так называемой тесной связи (tight-binding approximation) — см., например, [24], полный Гамильтониан  $H = H_{at} + H_{ph} + H_{int}$  обсуждаемой атомно-оптической системы может быть представлен в виде  $H_{at}$ ,  $H_{ph}$  — описывает атомную и оптическую части, соответственно,  $H_{int}$  — Гамильтониан взаимодействия):

$$H_{at} = \hbar \sum_{n_x, n_y} \left[ \omega_{n_x n_y}^{(a)} a_{n_x n_y}^\dagger a_{n_x n_y} - \beta_{n_x}^{(a)} \left( a_{n_x n_y}^\dagger a_{n_x+1 n_y} + a_{n_x n_y}^\dagger a_{n_x-1 n_y} \right) - \beta_{n_y}^{(a)} \left( a_{n_x n_y}^\dagger a_{n_x n_y+1} + a_{n_x n_y}^\dagger a_{n_x n_y-1} \right) + \omega_{n_x n_y}^{(b)} b_{n_x n_y}^\dagger b_{n_x n_y} - \beta_{n_x}^{(b)} \left( b_{n_x n_y}^\dagger b_{n_x+1 n_y} + b_{n_x n_y}^\dagger b_{n_x-1 n_y} \right) - \beta_{n_y}^{(b)} \left( b_{n_x n_y}^\dagger b_{n_x n_y+1} + b_{n_x n_y}^\dagger b_{n_x n_y-1} \right) \right], \quad (7a)$$

$$H_{ph} = \hbar \sum_{n_x, n_y} \left[ \omega_{n_x n_y, ph} \psi_{n_x n_y}^\dagger \psi_{n_x n_y} - \alpha_{n_x} \left( \psi_{n_x n_y}^\dagger \psi_{n_x+1 n_y} + \psi_{n_x n_y}^\dagger \psi_{n_x-1 n_y} \right) - \alpha_{n_y} \left( \psi_{n_x n_y}^\dagger \psi_{n_x n_y+1} + \psi_{n_x n_y}^\dagger \psi_{n_x n_y-1} \right) \right] \quad (7b)$$

$$H_{int} = \hbar \sum_{n_x, n_y} \frac{g}{\sqrt{N_{n_x n_y}}} \left[ \psi_{n_x n_y}^\dagger a_{n_x n_y}^\dagger b_{n_x n_y} + b_{n_x n_y}^\dagger a_{n_x n_y} \psi_{n_x n_y} \right], \quad (7b)$$

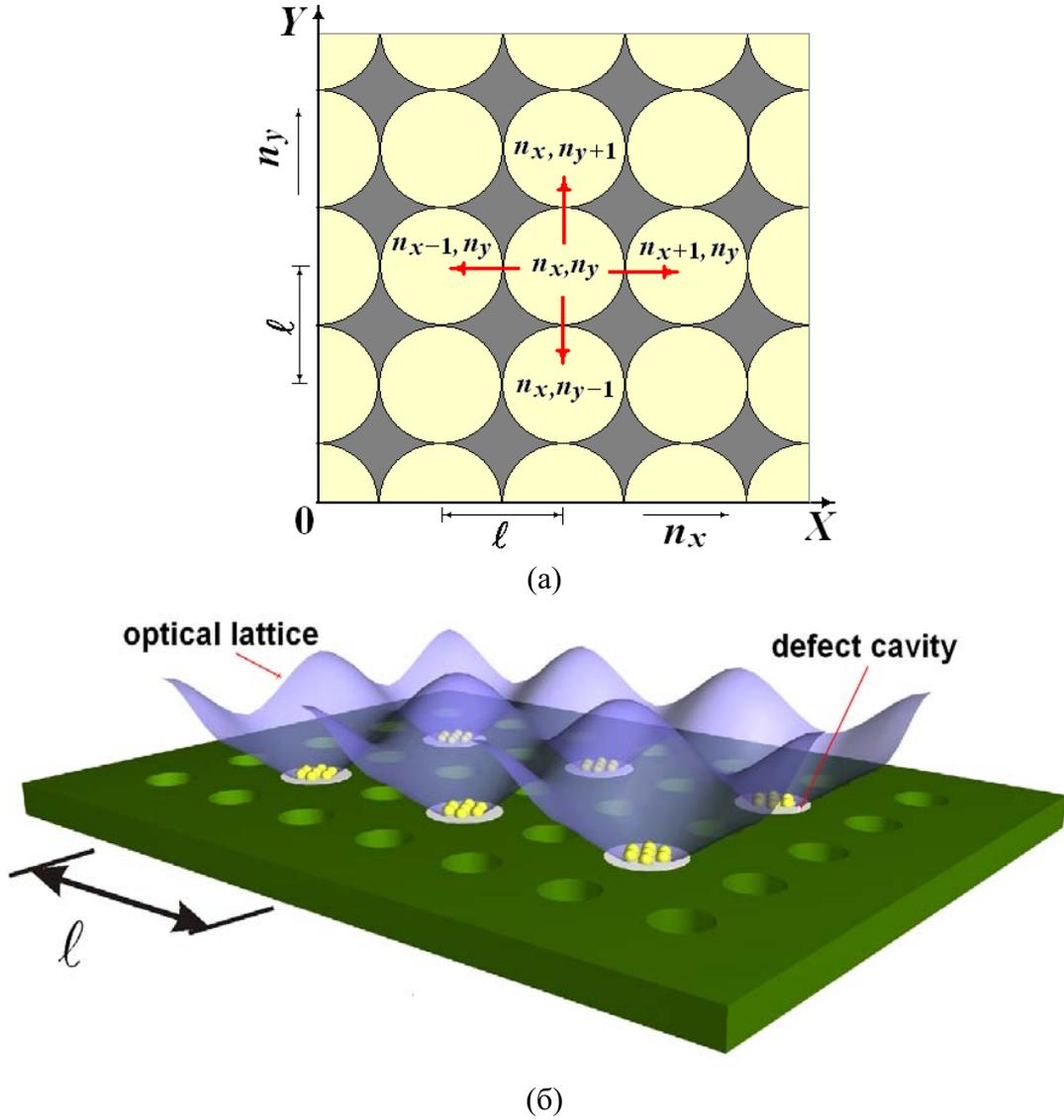


Рис. 1. (а) — схематическое представление геометрии решетки ПК с допустимыми связями между соседними резонаторами, (б) — практическая реализация двумерного поляритонного кристалла. Обозначения: целые числа  $n_x$ ,  $n_y$  нумеруют ячейки решетки — микрорезонаторы с двухуровневыми атомами;  $n_{x,y} = 1, 2, \dots, N_{x,y}$ , где  $N_x$  и  $N_y$  — число резонаторов по осям  $X$  и  $Y$  соответственно,  $l$  — постоянная решетки

где  $N_{n_x n_y} = \langle a_{n_x n_y}^\dagger a_{n_x n_y} + b_{n_x n_y}^\dagger b_{n_x n_y} \rangle$  — среднее число атомов в узлах с номерами  $n_x, n_y$ ;  $\omega_{n_x n_y, at}^{(a,b)}$  — частота атомов в решетке, коэффициенты связи  $\beta_{n_x, n_y}^{(a,b)}(\alpha_{n_x, n_y})$  характеризуют туннелирование атомов (фотонов) между соседними ячейками и определяются интегралами перекрытия их волновых функций и производных, соответственно;  $g$  характеризует атомно-оптическую связь. В (7а), (7б)  $a_{n_x n_y}$  и  $b_{n_x n_y}$  — бозе-операторы уничтожения атомов на основном и возбужденном состояниях в ячейке с индексом  $n_x, n_y$ , соответственно;  $\psi_{n_x n_y}$  —

оператор уничтожения фотонов в той же ячейке. Далее, для простоты мы полагаем все резонаторы идентичными и содержащими одинаковое число атомов  $N \equiv N_{n_x n_y}$ . Исходя из полной симметрии задачи (см. рис. 1а), можно также положить  $g = g_{n_x n_y}$ ,  $\beta_{n_x}^{(a,b)} \simeq \beta_{n_y}^{(a,b)} \equiv \beta^{(a,b)}$  и  $\alpha_{n_x} \simeq \alpha_{n_y} \equiv \alpha$ .

С помощью так называемых преобразований Хольштейна–Примакова (см. [25]) гамильтониан (7а)–(7в) можно привести к виду

$$H_{at} = \hbar \sum_{n_x, n_y} \left[ \left( \omega_{n_x n_y, at}^{(b)} - \omega_{n_x n_y, at}^{(a)} + 4\beta^{(a)} \right) \phi_{n_x n_y}^\dagger \phi_{n_x n_y} - \beta^{(b)} \left( \phi_{n_x n_y}^\dagger \phi_{n_x+1 n_y} + \phi_{n_x n_y}^\dagger \phi_{n_x n_y+1} + H.C. \right) \right], \quad (8a)$$

$$H_{ph} = \hbar \sum_{n_x, n_y} \left[ \omega_{n_x n_y, ph} \psi_{n_x n_y}^\dagger \psi_{n_x n_y} - \alpha \left( \psi_{n_x n_y}^\dagger \psi_{n_x+1 n_y} + \psi_{n_x n_y}^\dagger \psi_{n_x n_y+1} + H.C. \right) \right] \quad (8б)$$

$$H_{int} = \hbar g \sum_{n_x, n_y} \left[ \psi_{n_x n_y}^\dagger \phi_{n_x n_y} + \phi_{n_x n_y}^\dagger \psi_{n_x n_y} \right], \quad (8в)$$

где  $\phi_n, \phi_n^\dagger$  ( $n \equiv \{n_x, n_y\}$ ) — операторы возмущений в атомной решетке, удовлетворяющие коммутационным соотношениям:

$$[\phi_n, \phi_m^\dagger] = \delta_{mn}, \quad n, m \equiv \{n_x, n_y\}. \quad (9)$$

При выводе (8а)–(8в) учтено, что среднее число атомов на нижнем уровне значительно превосходит их количество в возбужденном состоянии, т. е.

$$\langle b_n^\dagger b_n \rangle \ll \langle a_n^\dagger a_n \rangle. \quad (10)$$

Данное условие иногда связывают с приближением малой плотности для газа поляритонов (ср. с [21]).

Перейдем в (8а)–(8в) к импульсному  $\vec{k}$ -представлению. Учитывая периодичность структуры поляритонного кристалла, операторы  $\psi_n \equiv \psi_{n_x n_y}$  и  $\phi_n \equiv \phi_{n_x n_y}$  можно представить в виде:

$$\phi_n = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{\vec{k}} \phi_{\vec{k}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{l}}, \quad \psi_n = \frac{1}{\sqrt{M}} \sum_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}} e^{i \vec{k} \cdot \vec{l}}, \quad (11a,б)$$

где  $\vec{l}$  — вектор решетки. В двумерном случае имеем:  $\vec{k} \cdot \vec{l} = k_x n_x \ell + k_y n_y \ell$ ,  $n_x = 1, 2, \dots, N_x$ ,  $n_y = 1, 2, \dots, N_y$ ,  $M = N_x \times N_y$  (далее полагаем  $N_x = N_y$ ) — общее число ячеек (резонаторов) в решетке,  $\ell$  — постоянная решетки.

Подставляя (11а,б) в (8а)–(8в) получаем:

$$H = \hbar \sum_k \left[ \omega_{at} \phi_k^\dagger \phi_k + \omega_{ph} \psi_k^\dagger \psi_k + g \left( \psi_k^\dagger \phi_k + \phi_k^\dagger \psi_k \right) \right], \quad (12)$$

где  $\omega_{ph} \equiv \omega_{ph}(k)$  и  $\omega_{at} \equiv \omega_{at}(k)$  определяют дисперсионные соотношения для фотонной и атомной подсистем структуры ПК соответственно, и могут быть записаны в виде

$$\omega_{at}(k) = \omega_{n_x n_y, at}^{(b)} - \omega_{n_x n_y, at}^{(a)} + 4\beta^{(a)} - 2\beta^{(b)} (\cos k_x^\ell + \cos k_y^\ell), \quad (13a)$$

$$\omega_{ph}(k) = \omega_{n_x n_y, ph}^- 2\alpha (\cos k_x^\ell + \cos k_y^\ell). \quad (13б)$$

Выражение (12) в приближении тесной связи представляет многочастичный гамильтониан в импульсном представлении, описывающий периодическую структуру рис. 1, и может

быть проанализирован в терминах поляритонов верхней ( $\Xi_{1,\vec{k}}$ ) и нижней ( $\Xi_{2,\vec{k}}$ ) дисперсионных ветвей. Он приводится к диагональному виду с помощью *линейных* преобразований Боголюбова:

$$\Xi_{1,\vec{k}} = X_{\vec{k}}\psi_{\vec{k}} + C_{\vec{k}}\phi_{\vec{k}}, \quad \Xi_{2,\vec{k}} = X_{\vec{k}}\phi_{\vec{k}} - C_{\vec{k}}\psi_{\vec{k}}, \quad (14)$$

где  $X_{\vec{k}}$  и  $C_{\vec{k}}$  — коэффициенты Хопфилда, определяемые как (см., например, [21])

$$X_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( 1 + \frac{\delta_{\vec{k}}}{\sqrt{4g^2 + \delta_{\vec{k}}^2}} \right)^{1/2}, \quad C_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( 1 - \frac{\delta_{\vec{k}}}{\sqrt{4g^2 + \delta_{\vec{k}}^2}} \right)^{1/2}, \quad (15а,б)$$

$\delta_{\vec{k}} \equiv \omega_{ph}^{(\vec{k})} - \omega_{at}^{(\vec{k})}$  — отстройка частоты, зависящая от квазиимпульса  $\vec{k}$ .

Операторы  $\Xi_{1,\vec{k}}$ ,  $\Xi_{2,\vec{k}}$  в (16а,б) характеризуют два типа элементарных возмущений с характерными частотами  $\Omega_{1,2}(k)$ , которые определяют дисперсионные соотношения, а также зонную структуру поляритонного кристалла. Они имеют вид:

$$\Omega_{1,2}(k) = \frac{1}{2} \left[ \omega_{at}(k) + \omega_{ph}(k) \pm \sqrt{\delta_k^2 + 4g^2} \right]. \quad (16а,б)$$

В результате масса поляритонов верхней (1) и нижней (2) ветвей определяется выражением:

$$m_{1,2} = \frac{2m_{at}m_{ph}\sqrt{\tilde{\Delta}^2 + 4g^2}}{(m_{at} + m_{ph})\sqrt{\tilde{\Delta}^2 + 4g^2} \pm (m_{at} - m_{ph})\tilde{\Delta}}, \quad (17)$$

где  $\tilde{\Delta} = \Delta - 2(\alpha - \beta^{(b)})$  — независящая от квазиимпульса отстройка,  $\Delta \equiv \delta_{\vec{k}}|_{\vec{k}=0} = \omega_{n_x n_y, ph}^- (\omega_{n_x n_y, at}^{(b)} - \omega_{n_x n_y, at}^{(a)} + 4\beta^{(a)})$ . При этом выражения  $m_{at} = \frac{\hbar}{2\beta\ell^2}$ ,  $m_{ph} = \frac{\hbar}{2\alpha\ell^2}$  определяют эффективные массы атомов и фотонов в данной решетке, соответственно.

Физически особый интерес представляют дисперсионные свойства поляритонов нижней ветви. В квазиравновесном состоянии именно она является макроскопически заполненной поляритонами и поэтому — наблюдаемой в эксперименте [8]. Вопросы взаимодействия поляритонов, принадлежащих различным дисперсионным ветвям, которые могут происходить при достаточно высоких температурах и больших атомных нелинейностях, подробно были проанализированы в работе [26], и здесь мы их не обсуждаем. Таким образом, далее будут обсуждаться свойства поляритонов только нижней ветви (индекс «2» у соответствующих величин мы далее для краткости опускаем).

На рис. 2 представлена трехмерная дисперсионная зависимость характерной частоты  $\Omega(k) \equiv \Omega_2(k)$  для нижней поляритонной ветви в первой зоне Бриллюэна (ЗБ). Принципиальным моментом здесь является наличие минимума при  $\vec{k} = 0$ .

При малых значениях квазиимпульса, когда оказывается справедливым условие  $k\ell \ll 1$ , на основе (12), (16а,б) получаем:

$$H_{LB} = \hbar \sum_k \Omega(k) \Xi_k^\dagger \Xi_{\vec{k}}, \quad \Omega(k) \approx \frac{\hbar k^2}{2m}. \quad (18а,б)$$

Выражения (18а,б) описывают идеальный газ свободных частиц — поляритонов, находящихся на дне дисперсионной поверхности  $\Omega(k)$ , приведенной на рис. 2. Именно данное обстоятельство является принципиальным при обсуждении вопроса о конденсации

поляритонов в состоянии с  $\vec{k} = 0$ . Химический потенциал  $\mu$  такого газа определяется [13] как:

$$\mu = k_B T \ln(1 - e^{-n_2 \lambda_T^2}) \equiv k_B T \ln(1 - e^{-T_d/T}), \quad (19)$$

где  $T_d$  — температура квантового вырождения газа, определенная в (2),  $\lambda_T = (2\pi\hbar^2/mk_B T)^{1/2}$  — длина тепловой волны де Бройля. Температура  $T_d$  в (18а,б) определяется условием, когда тепловая длина волны  $\lambda_T$  имеет тот же порядок величины, что и среднее расстояние между частицами  $n_2^{-1/2}$  (см. таблицу 1).

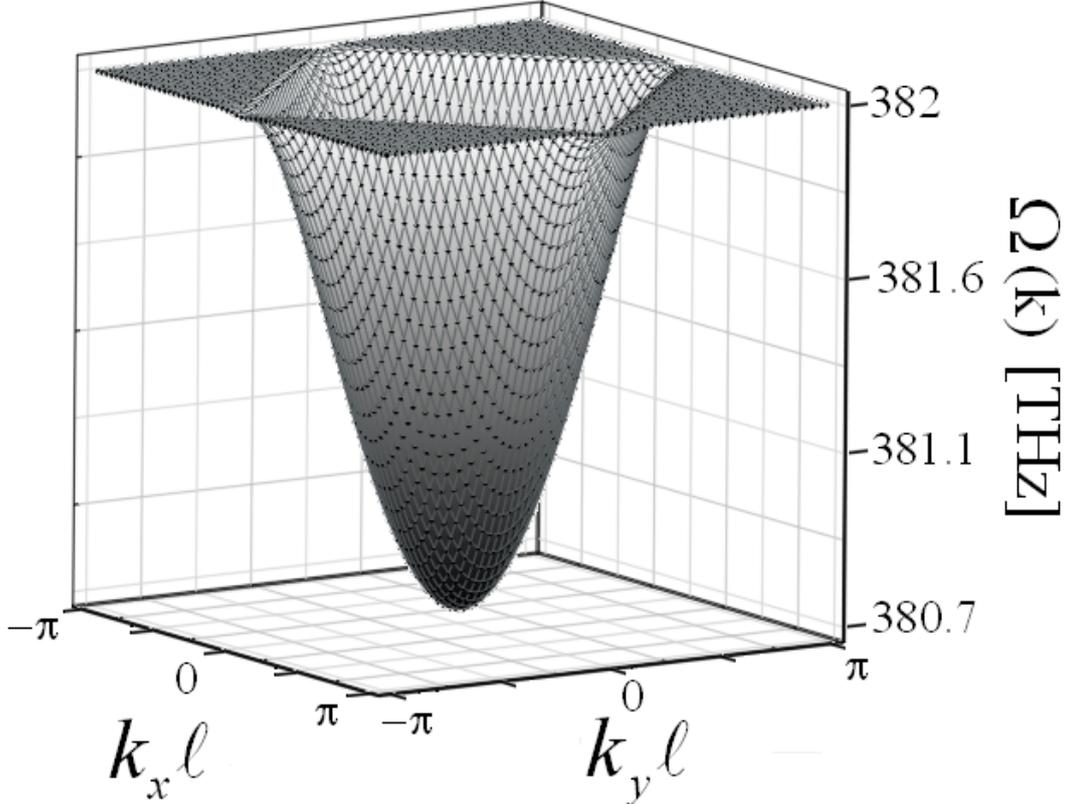


Рис. 2. Дисперсионная зависимость  $\Omega(k)$  для поляритонов нижней ветви. Параметры системы: коэффициент атомно-оптической связи  $g/2\pi \approx 12.2$  ГГц, число атомов в каждом резонаторе  $N = 100$ , число резонаторов  $M = 100$ , постоянная решетки  $\ell = 3$  мкм и отстройка частоты  $\Delta = 0$

Приведем численные оценки для наблюдения рассматриваемых явлений на примере взаимодействия двухуровневых атомов рубидия с электромагнитным полем в структуре ПК, средняя частота перехода между уровнями D-линий которых составляет 382 ТГц. Например, в случае резонансного атомно-оптического взаимодействия при  $\tilde{\Delta} = 0$ , масса поляритонов может быть найдена из выражения (17) и имеет вид:

$$m = \frac{2m_{ph}}{1 + m_{ph}/m_{at}}. \quad (20)$$

В эксперименте, когда выполняется условие  $m_{ph}/m_{at} \ll 1$  ( $\alpha \gg \beta$ ), и масса поляритонов нижней ветви достаточно мала, а именно,  $m \approx 2m_{ph} \approx 5.6 \times 10^{-36}$  кг при массе атомов рубидия  $m_{at} \approx 1.44 \times 10^{-25}$  кг. Поэтому температура вырождения двумерного газа поляритонов  $T_d$  может быть достаточно высокой и составляет приблизительно 448 К при концентрации

двумерного газа поляритонов в решетке  $n_2 \simeq 0.5 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$  и тепловой волне де Бройля  $\lambda_T \simeq 1.4 \text{ мкм}$  (ср. с таблицей 1).

Из (19) следует, что, в условиях сильного вырождения газа поляритонов, наступающего при  $n_2 \lambda_T^2 \gg 1$  ( $T \ll T_d$ ), химический потенциал газа  $\mu$  является аналитической функцией от температуры и возрастает при  $T \rightarrow 0$ , оставаясь при этом отрицательным. В результате конденсация двумерного газа поляритонов отсутствует при конечной (ненулевой) температуре. Вместе с тем, как это уже было отмечено выше, уже при температуре  $T_{KT}$  (см. (6)), в двумерном бозе-газе происходит фазовый переход Костерлица—Тоулесса к состоянию сверхтекучести. В этом случае, с учетом даже слабого взаимодействия между поляритонами (не идеальный газ) дополнительный параметр  $a_{scat}$ , который является длиной рассеяния и зависит от потенциала взаимодействия; он влияет на энергетический спектр над основным состоянием, который становится фононным, ср. с [13]. При этом эффективный процесс релаксации поляритонов на дно «дисперсионной ямы» может быть связан с весьма интенсивным процессом поляритон-поляритонного взаимодействия, обсуждаемого в целом ряде работ (в основном для задач с полупроводниковыми микрорезонаторами [27]).

Следует, однако, иметь в виду, что пространственно-периодическая структура ПК, приведенная на рис. 1, имеет большое время когерентности только при относительно низких температурах, когда удержание атомов в оптической решетке становится возможным. Именно большое время когерентности при формировании когерентного бозе-конденсата поляритонов в структуре ПК представляет интерес для задачи распределенной записи и хранения квантовой оптической информации, рассмотренной нами в [28].

### 3. Предельная групповая скорость поляритонов в двухуровневой атомной среде

В связи с задачами квантовой информации в квантовой и атомной оптике с недавних пор большое внимание уделяется динамике распространения оптических волновых пакетов, в том числе эффекту замедления («остановки») света, заключающемуся в существенном уменьшении наблюдаемой групповой скорости светового импульса, распространяющегося в атомной среде [29]. Особый интерес к таким динамическим задачам вызван в первую очередь возможностью создания квантовых устройств для копирования и хранения информации, предложенных, например, в работе [28].

Эффект «остановки» света был теоретически предсказан и экспериментально обнаружен для широкого круга задач, для которых обеспечивается макроскопическая когерентность двух- или трехуровневой атомной системы при ее взаимодействии с квантованным световым полем — см. например, [30]. В этом аспекте следует также отметить и среды типа фотонных кристаллов, а также близкие к ним системы связанных резонаторов [31, 32]. При этом существенная редукция групповой скорости светового излучения в таких системах как раз и является физической основой для устройств хранения информации. Вместе с тем, остается открытым вопрос о нижнем, по сути квантовом, пределе минимальной скорости распространения светового импульса в такой среде. Именно в задачах копирования (записи) и хранения квантовой информации эта проблема является принципиальной в аспекте выяснения перспектив практического использования подобных систем. Само изменение величины групповой скорости распространяющегося в таких системах светового импульса непосредственно связано с формированием поляритонов, образованных линейной суперпозицией фотонов внешнего (пробного) светового поля и макроскопических (когерентных) возмущений среды. В таких связанных состояниях поле + среда происходит эффективная перекачка энергии между ними, и, при определенных условиях, становится возможным случай, когда вся энергия квантованного светового поля передается возмущениям среды.

Следует, однако, иметь в виду, что в условиях насыщения атомно-оптической системы ее поляритонная модель теряет физический смысл. В этой связи интересной представляется работа [33], авторы которой связывают экспериментальные результаты работы [34], касающиеся квантовой записи и хранения оптической информации, именно со свойством среды как насыщаемого поглотителя.

Для структуры ПК, изображенной на рис. 1, выполняется предел поляритонного газа малой плотности, так что атомно-оптическая система далека от насыщения. Именно этот факт позволяет использовать поляритоны нижней дисперсионной ветви для целей когерентного копирования (записи) квантовой информации, содержащейся в световом импульсе, распространяющемся в такой атомной среде, на основе управляемого изменения его групповой скорости.

Действительно, групповая скорость поляритонов в структуре ПК, определяется выражением

$$v(k) = \frac{\hbar \sqrt{\sin^2(k_x \ell) + \sin^2(k_y \ell)}}{2\ell m_{at} m_{ph}} \left( m_{at} + m_{ph} - \frac{\delta_{\vec{k}} (m_{at} - m_{ph})}{(\delta_{\vec{k}}^2 + 4g^2)^{1/2}} \right), \quad (21)$$

в котором мы пока не учитываем процессы поляритон-поляритонного рассеяния и декогерентности.

Зависимости приведенной (к скорости света в вакууме) групповой скорости поляритонов для первой ЗБ показаны на рис. 3. Значение скорости  $v = 0$  достигается на границах ЗБ при  $k_{x,y} \ell = n\pi$ ,  $n = 0, \pm 1, \dots$ . Это означает полную локализацию поляритонов внутри зоны, что в свою очередь создает возможность формирования «медленного» света на основе структуры ПК. В идеальном случае для малых значений квазиимпульсов (таких, что  $k_{x,y} \ell \ll 1$ ), зависимость групповой скорости поляритонов линейна, т.е.  $v(k) \simeq \frac{\hbar k}{m}$  и соответствует параболическому закону дисперсии (18а,б). Таким образом, в пределе  $\vec{k} \rightarrow 0$  групповая скорость поляритонов  $v(k)$  также стремится к нулю.

Однако, на практике для достижения *предельно низких* значений групповой скорости поляритонов, которые и определяют наблюдаемую скорость распространения светового импульса в атомной среде, принципиальным является выполнение ряда условий, определяемых как поляритон-поляритонным рассеянием, так и неравновесными (релаксационными) процессами. Детальный анализ влияния последних можно найти в [35], где показано, что они сводятся к неравенствам

$$\delta\Omega(k) \ll \Omega(k). \quad (22a)$$

$$\delta\Omega(k) \ll \frac{\hbar k^2}{2m}, \quad (22b)$$

в которых величина  $\delta\Omega(k)$  (мнимая часть частоты) характеризует релаксационные процессы в газе поляритонов нижней дисперсионной ветви.

Физически условие (22а) означает наличие узких спектральных линий в широком диапазоне значений отстройки  $\tilde{\Delta}$ . Именно в этом пределе можно полагать справедливым выражение (21) для групповой скорости поляритонов, полученное на основе обобщения на двумерный случай известного определения  $v = \partial\Omega(k)/\partial k$  — ср. с [36]. Если условие (21) не выполняется, то групповая скорость оптического волнового пакета может быть определена через скорость переноса энергии электромагнитного излучения в среде; данная проблема была подробно исследована в работе [37]. Однако, в нашем случае при учете скорости спонтанных переходов для атомов рубидия, составляющей  $\gamma_{at} \simeq 37$  МГц, неравенство (22а)

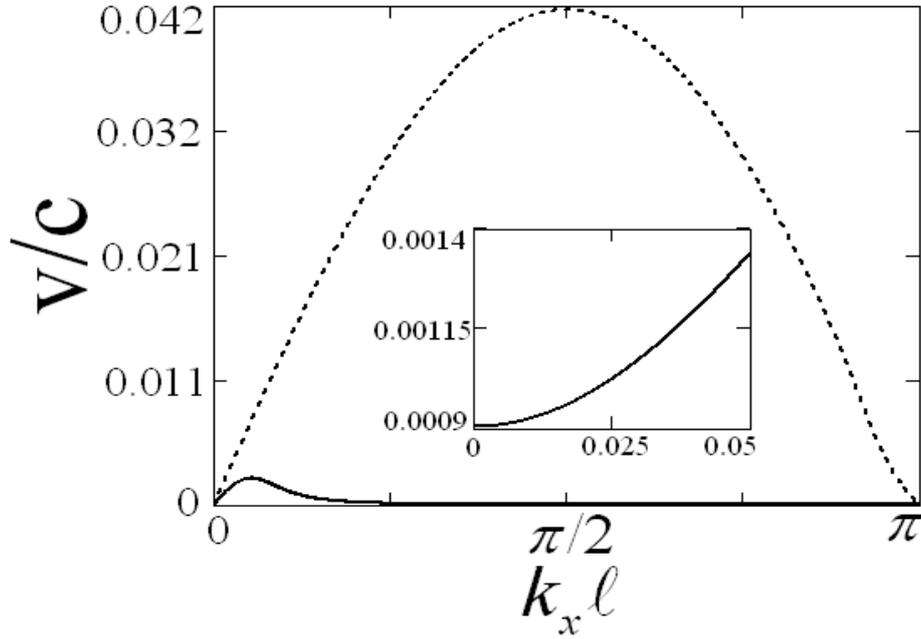


Рис. 3. Приведенная групповая скорость поляритонов  $v/c$  как функция от нормированного квазиимпульса  $k_x l$  при  $k_y l = \pi$  (сплошная линия) и  $k_y l = 0$  (пунктирная линия);  $c$  — скорость света в вакууме. Остальные параметры те же, что и на рис. 2. На вставке показана нормированная скорость  $v = v_0$  сверхтекучих поляритонов с учетом их взаимодействия, определяемого параметром связи  $u_0/2\pi\hbar \simeq 61$  МГц, взятого в единицах частоты, и среднего числа поляритонов из расчета на один резонатор  $n_{pol} = 10$

выполняется с большим запасом (характерная частота  $\Omega(k)$  находится в оптическом диапазоне частот — см. рис. 2).

Соотношению (22б) можно придать несколько иной физический смысл, связав его с неопределенностью волновых векторов  $\delta k$  поляритонов (ср. с [38]). Действительно, стандартная «неопределенность» частоты поляритонов  $\delta\Omega(k)$  приводит к неопределенности их волновых векторов  $\delta k$ , которая и определяет мнимую часть волнового вектора. Она может быть найдена из выражения  $\delta k = \frac{\delta\Omega(k)}{v}$ . Такая неопределенность волновых векторов приводит к нежелательному уширению функции распределения для значений импульсов поляритонов. В этой связи волновые векторы  $\vec{k}$  можно полагать «пригодными» для квантового рассмотрения, только если выполняется условие  $\delta k \ll k$ , что, по сути, аналогичное (22б), которое фиксирует приемлемые значения параметров релаксации атомной ( $\gamma_{at}$ ) и оптической ( $\gamma_{ph}$ ) подсистем для пространственно-периодической структуры на рис. 1, а также области значений волновых векторов  $\vec{k}$ , для которых поляритоны сохраняют когерентные свойства и могут быть описаны квантовым образом, в частности, с помощью когерентных волновых пакетов.

Проиллюстрируем сказанное на примере преобразования групповой скорости поляритонов, соответствующих нижней ветви дисперсионной кривой вблизи ее минимума  $\vec{k} = 0$ , изображенного на рис. 4.

Пусть в начальный момент времени значение отстройки  $\tilde{\Delta}$  соответствует полностью фотоноподобным поляритонам нижней ветви с массой  $m \approx m_{ph}$  и частотой  $\Omega(k) \simeq \frac{\hbar k^2}{2m_{ph}}$ . Тогда в области высоких (оптических) частот  $\Omega_{ph}^{(1)}$  на рис. 4 для спектра входного светового импульса имеем  $S \equiv S_{ph} \approx \frac{\gamma_{ph}}{(\omega - \hbar k^2/2m_{ph})^2 + \gamma_{ph}^2}$ . Если неравенства (22а), (22б) выполняются, то такие поляритоны представляют квантовый (когерентный) волновой пакет со средним значением волнового вектора  $k^{(1)}$ .

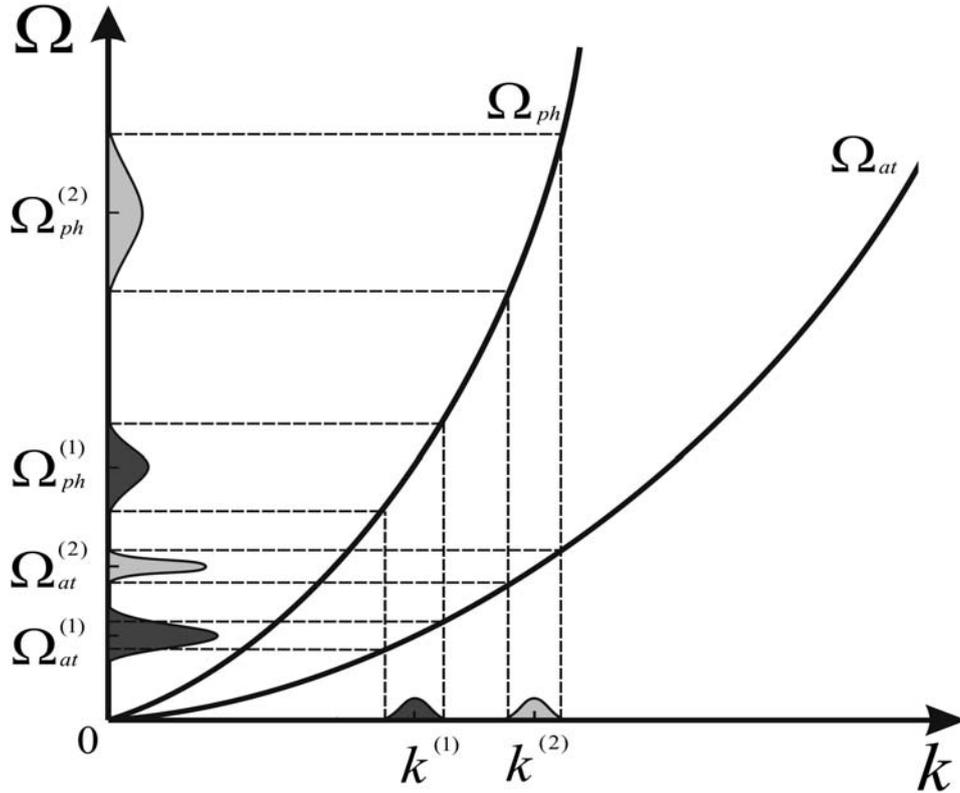


РИС. 4. Дисперсионные зависимости  $\Omega(k)$  фотоноподобных ( $\Omega_{ph}$ ) и экситоноподобных ( $\Omega_{at}$ ) поляритонов нижней ветви

Далее, изменяя  $\tilde{\Delta}$ , переходим к другому пределу — экситоноподобным поляритонам (нижняя ветвь зависимости на рис. 4) с массой  $m \approx m_{at}$  и частотой  $\Omega(k) \simeq \frac{\hbar k^2}{2m_{at}}$ . В этом пределе спектр исходного оптического волнового пакета существенно сужается, преобразуясь в спектр экситонов (двухуровневых возмущений атомной среды), определяемый выражением  $S \equiv S_{at} \approx \frac{\gamma_{at}}{(\omega - \hbar k^2/2m_{at})^2 + \gamma_{at}^2}$  в области низких частот  $\Omega_{at}^{(1)}$ . Поэтому, как это видно из рис. 4, уширение спектра может оказаться существенным, и условие (22б) нарушается, что означает потерю когерентности (дефазировку (dephasing)) распространяющегося волнового пакета.

Разумеется, можно выбрать другую группу поляритонов с большим значением волнового вектора  $k^{(2)}$ , при котором условие (22б) выполняется для обоих рассматриваемых

по величине  $\tilde{\Delta}$  случаев. Однако, при этом также растет и нижний уровень для значений групповой скорости поляритонов.

В частности, в предельном случае  $\delta k \simeq k$  неопределенности волновых векторов  $\delta k$  для атомоподобных поляритонов нижней ветви дисперсионной кривой, когда выполняются неравенства  $\frac{m_{ph}}{m_{at}} \ll \frac{g^2}{\tilde{\Delta}^2} \ll 1$ , для групповой скорости  $v$  поляритонов и для неопределенности их волновых векторов  $\delta k$  получаем соотношения:

$$v = \frac{\hbar k g^2}{m_{ph} \tilde{\Delta}^2}, \quad \delta k = \frac{\gamma_{at} m_{ph} \tilde{\Delta}^2}{\hbar k_g^2}, \quad (23a, б)$$

Для атомов рубидия при значении квазиимпульса  $k \simeq 8 \times 10^6$  1/м, предельное значение групповой скорости равно  $v_{2, \min} \simeq 4.6$  м/с, что соответствует *минимально* возможной скорости атомоподобных поляритонов в среде с учетом сохранения их когерентности.

Обсудим теперь ограничения, возникающие из-за влияния поляритон-поляритонного рассеяния на групповую скорость поляритонов нижней дисперсионной ветви. Оно может быть учтено, например, в рамках подхода Боголюбова для слабо взаимодействующего газа поляритонов (ср. с [5, 11]). В этом случае минимальная групповая скорость поляритонов ограничена снизу скоростью элементарных возмущений, а именно, скоростью звука, определяемого выражением

$$v = \sqrt{\frac{u_0 n_{pol}}{m}}, \quad (24)$$

где  $u_0 = \frac{2\hbar g}{N} C_0 X_0^3$  ( $X_0 \equiv X_{\vec{k}=0}$ ,  $C_0 \equiv C_{\vec{k}=0}$ ) представляет нелинейный параметр, характеризующий взаимодействие поляритонов,  $n_{pol} = \frac{N_{pol}}{M}$  — безразмерная плотность поляритонов в рассматриваемой структуре.

На вставке к рис. 3 представлена численная зависимость нормированной групповой скорости поляритонов  $v$  для рассматриваемой задачи взаимодействия светового излучения с атомами рубидия при учете поляритон-поляритонного рассеяния. В частности, видно, что поведение величины  $v$  демонстрирует сверхтекучесть газа поляритонов в структуре ПК. При этом типичные значения  $v$  для элементарных возмущений в газе поляритонов существенно больше таковых для ансамбля атомов, находящихся в состоянии БЭК (ср. с [1]).

#### 4. Физические принципы хранения квантовой оптической информации на основе поляритонов в структуре ПК

Рассмотрим проблему физического копирования (записи), хранения и считывания квантовой информации на основе структуры ПК. Под копированием квантового состояния оптической системы здесь подразумевается по возможности полное его отображение на состояние атомной среды при условии также сохранения формы распространяющегося волнового пакета. Физически процедура копирования, эквивалентна определенному измерению, проводимому над квантовой системой, в результате которого исходное (копируемое) состояние светового излучения перестает существовать.

В условиях сохранения когерентности поляритонов во всей области изменения приведенного параметра  $\tilde{\Delta}/g$  поляритоны нижней дисперсионной ветви с соответствующим законом дисперсии (18) представим как волновой пакет, описываемый при  $t = 0$  волновой

функцией вида (здесь для простоты (см. рис. 5) мы рассматриваем одномерную задачу):

$$\Psi(x, t = 0) = \frac{1}{\pi^{1/4} \sqrt{f}} \exp \left[ -\frac{x^2}{2f^2} + i \frac{p_0 x}{\hbar} \right], \quad (25)$$

где  $f$  характеризует ширину оптического волнового пакета, т.е. определяется шириной светового пучка на входе в среду. На основе решения уравнения Шредингера получаем следующее выражение для плотности вероятности:

$$|\Psi(x, t)|^2 = \frac{1}{\pi^{1/4} f \cdot f(t)} \exp \left[ -\frac{(x - v_{\text{pol}} t)^2}{f^2 (f(t))^2} \right], \quad (26)$$

где  $f(t) = \sqrt{1 + t^2/\tau_b^2}$  — безразмерная ширина волнового пакета в момент времени  $t$ ,  $\tau_b = m f^2/\hbar$  — эффективное время его расплывания и  $v_0 = \frac{\hbar k_0}{m} \equiv \frac{p_0}{m}$  — групповая скорость центра волнового пакета вдоль оси  $x$ .

Хранение квантовой оптической информации с помощью структуры ПК предполагает трехшаговый физический алгоритм реализации — см. рис. 5а.

Во-первых (стадия 1), для записи квантовой информации выбираем такую отрицательную отстройку  $\tilde{\Delta}$ , чтобы выполнялось условие  $\tilde{\Delta} \ll -2|g|$ ; на рис. 5а — это интервал времени  $0 \leq T \leq 0.25$ . В данном случае поляритоны нижней дисперсионной ветви являются фотоподобными, т.е.  $m \simeq m_{ph}$ , и распространяются благодаря туннелированию фотонов в решетке ПК. Волновой пакет при этом распространяется со скоростью  $v$ , определяемой выражением

$$v = \frac{\hbar k}{m_{ph}} = 2\alpha \ell^2 k, \quad (27)$$

и смещается вдоль оси  $x$  — из точки  $x = 0$  в точку  $x = v_0 t$  — рис. 5б. В этом случае для характерного времени расплывания имеем оценку  $\tau_b = m_{ph} f^2/\hbar \approx 0.27$  нс при ширине входного пучка  $f \simeq 10^{-4}$  м.

Во-вторых (стадия 2), для отображения оптической информации на когерентные атомные возмущения среды мы переключаем отстройку, сделав ее положительной, т.е.  $\tilde{\Delta} \gg 2|g|$ . В этом пределе поляритоны нижней ветви становятся атомоподобными. При  $\frac{m_{ph}}{m_{at}} = \frac{\beta}{\alpha} \ll \frac{g^2}{\tilde{\Delta}^2}$  их групповая скорость описывается выражением (23а,б).

При выполнении более строгого условия  $\frac{g^2}{\tilde{\Delta}^2} \ll \frac{m_{ph}}{m_{at}} \ll 1$  групповая скорость поляритонов нижней ветви будет определяться выражением

$$v = \frac{\hbar k}{m_{at}} = 2\beta \ell^2 k, \quad (28)$$

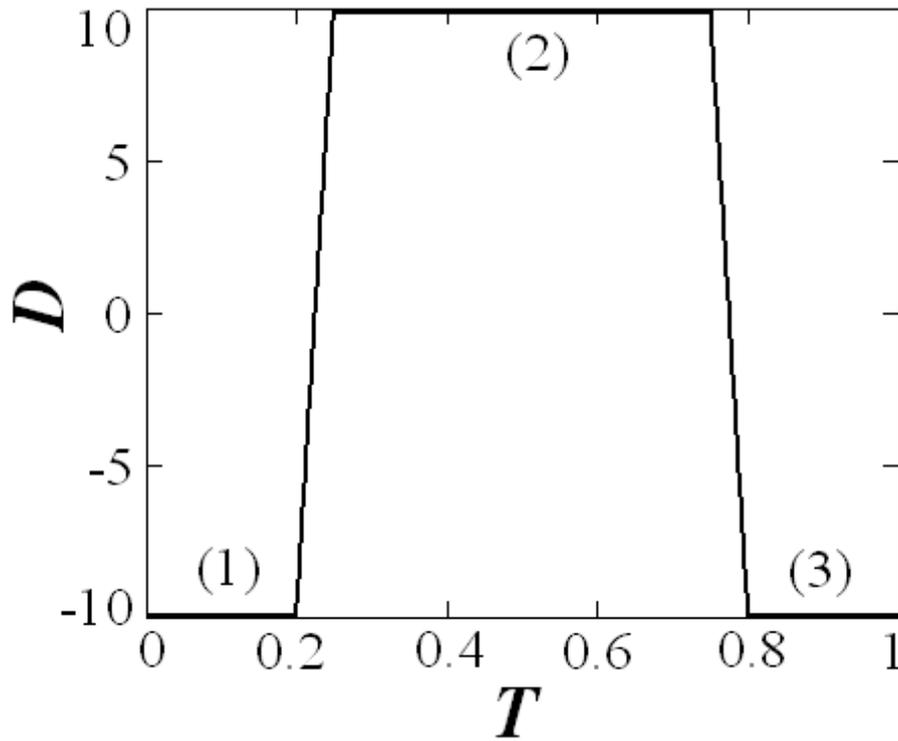
что соответствует скорости перемещения атомов в решетке. Фактически выражение (28) определяет нижний допустимый предел скорости оптического волнового пакета в структуре ПК. В этом пределе информация, содержащаяся в световом пучке, полностью записывается на атомные возмущения. Тогда для характерного времени расплывания пакета будет  $\tau_b = m_{at} f^2/\hbar \approx 13.7$  с при той же ширине входного пучка. Данный временной масштаб (интервал  $0.25 \leq T \leq 0.75$  на рис. 5) и определяет *максимальное время* хранения информации квантовым газом двухуровневых атомов рубидия. Точнее, необходимым условием такой записи информации является выполнение неравенства  $\tau_{\text{rec,stor}} \ll \tau_b = m_{at} f^2/\hbar$ , которое означает сохранение формы распространяющегося волнового пакета в течение всего времени отображения и хранения квантового состояния, где  $\tau_{\text{stor}}$  определяет время хранения информации атомной системой.

Наконец, в-третьих, для восстановления оптической информации на выходе из среды через интервал времени  $\tau_{stor}$  мы должны теперь сделать поляритоны фотоноподобными, переключая отстройку  $\tilde{\Delta}$  в обратном порядке. На рис.5а характерное время обратного переключения волнового пакета  $\tau_{retr}$  определяется промежутком времени  $0.75 \leq T \leq 0.8$ . На выходе из среды (при  $T = 1$ ) опять имеем оптический волновой пакет, но смещенный вдоль оси  $x$  в плоскости, перпендикулярной оси резонатора.

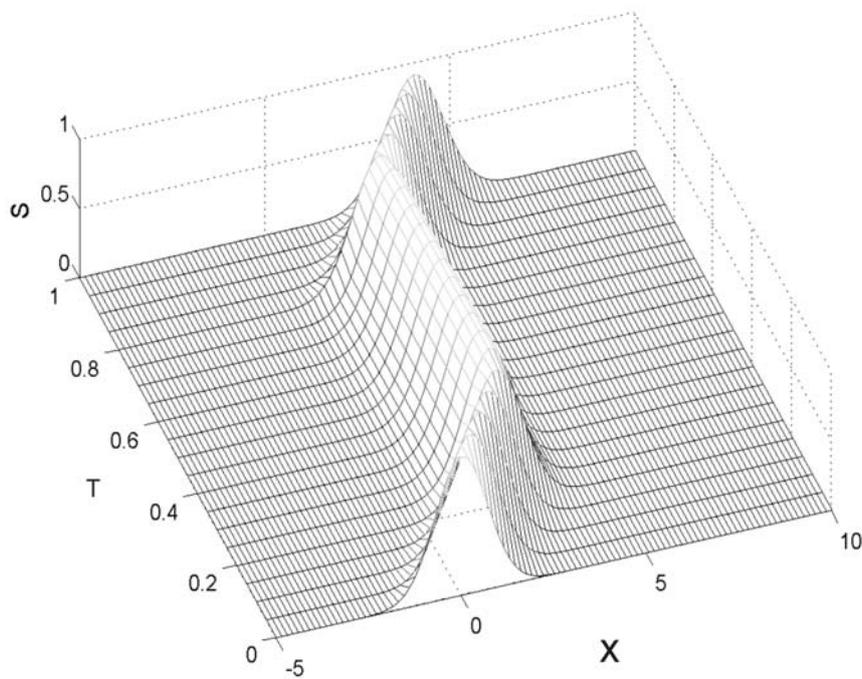
В данной работе мы не приводим оценку качества (надежности) сохраняемой информации. В [35] нами рассчитана оценка параметра надежности (fidelity) сохраняемой информации при учете только изменения формы волнового пакета. Однако, в общем случае этого недостаточно. Необходимым является также анализ преобразования квантового состояния светового поля на основе структуры ПК с учетом ее декогерентности. Анализ данной задачи представляет самостоятельный интерес и выходит за рамки настоящей работы. В этой связи лишь отметим, что в реальной экспериментальной ситуации интервал времени записи, хранения и считывания информации все же ограничен временем декогерентности структуры ПК. При использовании ультрахолодных атомов, система обладает достаточно большим временем макроскопической когерентности в целом, составляющем десятки микросекунд по экспериментальным данным [30].

## 5. Заключение

В работе с единых позиций рассмотрены различные аспекты фазовых переходов для низкоразмерного (двумерного) газа поляритонов формирующихся в полупроводниковых и атомных средах. В этой связи предложены решеточные модели для поляритонов в пространственно-периодической структуре — поляритонном кристалле, образованном двумерной решеткой резонаторов с помещенными в них макроскопически небольшими порциями двухуровневых атомов, эффективно взаимодействующих с электромагнитным полем в рамках приближения сильной (тесной) связи между соседними резонаторами. Показано, что структура ПК позволяет полностью локализовать поляритоны нижней дисперсионной ветви, что, во-первых, может быть использовано для получения бозе-конденсации поляритонов, и, во-вторых, приводит к существенному замедлению светового импульса в рассматриваемой среде. В частности, показано, что как квазиконденсация, так и истинная конденсация двумерного газа поляритонов может быть в принципе достигнута при относительно высоких температурах при взаимодействии двухуровневых атомов с квантованным световым излучением в условиях сильной связи между атомами и полем. Кроме того, проанализировано влияние однородного уширения, а также поляритон-поляритонного рассеяния на процесс конденсации поляритонов и на величину их групповой скорости. Когерентные свойства ансамбля поляритонов нами рассматриваются в аспекте реализации возможности пространственно-распределенной квантовой записи, хранения и считывания информации, ассоциированной с распространяющимся оптическим волновым пакетом. В этой связи предложены физические принципы хранения квантовой оптической информации на основе когерентных поляритонов в структуре ПК. Показано, что запись квантовой информации в среде может быть осуществлена адиабатическим образом на основе управления групповой скоростью когерентного волнового пакета (поляритонов) — путем замедления («остановки») наблюдаемого распространения светового импульса, энергия которого преобразуется в когерентные атомные возмущения. При этом распыление волнового пакета происходит на временах, значительно превышающих характерное время когерентности конденсата атомов, что позволяет восстановить на выходе волновой пакет практически без изменения его формы.



(a)



(б)

РИС. 5. Распространение одномерного поляритонного волнового пакета в структуре ПК; (а) – зависимость параметра  $D = \hat{\Delta}/2|g|$  от нормированного времени  $T = \hbar t/m_{ph}f^2$  и (б) – зависимость огибающей пакета (плотности вероятности)  $S \equiv |\Psi(x, t)|^2/|\Psi(0, 0)|^2$  от  $T$  и нормированной координаты  $X = x/f$  для комбинации параметров  $k_x f = 10$ . На рисунке обозначены стадии записи информации (1), ее хранения – (2), и считывания (восстановления) оптической информации – (3).

Работа поддержана грантами РФФИ ННИО\_a-09-02-91350 и РТ\_оми-10-02-13300, а также проектами федеральных программ Минобрнауки РФ.

## Литература

- [1] Кеттерле В. Когда атомы ведут себя как волны. Бозе-эйнштейновская конденсация и атомный лазер. УФН, 2003, 173 (14), 1339–1358.
- [2] Bagayev S.N., Vasil'ev V.V., Egorov V.S., Lebedev V.N., Mekhov I.B., Moroshkin P.V., Fedorov A.N., Chekhonin I.A. Coherent light sources under strong field-matter coupling in an optically dense resonant medium without population inversion. *Laser Physics*, 2005, 15(7), 975–982.
- [3] Ораевский А.Н. Бозе-конденсаты с точки зрения лазерной физики. *Квантовая электроника*, 2001, 31, 1038–1057.
- [4] Скалли М.О., Зубайри М.С., *Квантовая оптика*, Москва, Физматлит, 2003, 512с
- [5] Kavokin A., Malpuech G., Laussy F.P. Polariton laser and polariton superfluidity in microcavities. *Phys. Lett. A*, 2003, 306, 187–199.
- [6] Klaers, J., Vewinger, F., Weitz, M. Thermalization of a two-dimensional photonic gas in a 'white-wall' photon box. *Nature Physics*, 2010, 6, 512–515
- [7] Deng H., Weihs G., Snoke D., Bloch J., Yamamoto Y. Polariton lasing vs. photon lasing in a semiconductor microcavity. *PNAS*, 2003, 100 (24), 15318–15323.
- [8] Kasprzak J., Richard M., Kundermann S., Baas A., Jeambrun P., Keeling J.M.J., Marchetti F.M., Szymanska M.H., Andre R., Staehli J.L., Savona V., Littlewood P.B., Deveaud B., Dang Le Si. Bose-Einstein condensation of exciton polaritons. *Nature*, 2006, 443, 409–414.
- [9] Balili R., Hartwell V., Snoke D., Pfeiffer L., West K. Bose-Einstein Condensation of microcavity polaritons in a trap. *Science*, 2007, 316, 1007–1010.
- [10] Amo A., Lefrere J., Pigeon S., Adrados C., Ciuti C., Carusotto I., Houdre R., Giacobino E., Bramati A. Superfluidity of polaritons in semiconductor microcavities. *Nature Physics*, 2009, 5(11), 805–810.
- [11] Utsunomiya S., Tian L., Roumpos G., Lai C.W., Kumada N., Fujisawa T., Kuwata-Gonokami M., Löffler A., Höfling S., Forchel A., Yamamoto Y. Observation of Bogoliubov excitations in exciton-polariton condensates. *Nature Physics*, 2008, 4(12), 700–705.
- [12] Bagnato V., Kleppner D.K. Bose-Einstein condensation in low-dimensional traps. *Phys. Rev. A*, 1991, 44 (11), 7439–7441.
- [13] Petrov D.S., Gangardt G.M., Shlyapnikov G.V. Low-dimensional trapped gases. *J.Phys. IV France*, 2004, 116, 3–45 .
- [14] Аверченко В.А., Алоджанц А.П., Аракелян С.М., Багаев С.Н., Виноградов Е.А., Егоров В.С., Столяров А.И., Чехонин И.А. Высокотемпературная бозе-эйнштейновская конденсация поляритонов: реализация в условиях внутррезонаторной лазерной накачки вещества. *Квантовая Электроника*, 2006, 36(6), 532–538.
- [15] Chestnov I. Yu., Alodjants A. P., Arakelian S. M., Nipper J., Vogl U., Vewinger F., Weitz M. Thermalization of coupled atom-light states in the presence of optical collisions. *Phys. Rev. A*, 2010, 81(5), 053843-1–13.
- [16] Bloch I. Exploring quantum matter with ultracold atoms in optical lattices. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 2005, 38, S629–S643; Jaksch D., Zoller P. The cold atom Hubbard toolbox. *Annals of Phys.*, 2005, 315(1), 52–79.
- [17] Silver A.O., Hohenadler M., Bhaseen M. J., Simons B.D. Bose-Hubbard models coupled to cavity light fields. *Phys. Rev. A*, 2010, 81(2), 023617-1–15.
- [18] Hartmann M.J., Brandao F., Plenio M.B. Strongly interacting polaritons in coupled arrays of cavities. *Nature Physics*, 2006, 2(14), 849–855; Greentree A.D., Tahan C., Cole J.H., Hollenberg L.C.L. Quantum phase transitions of light. *Nature Physics*, 2006, 2(14), 856–861.
- [19] Soi-Chan Lei, Ray-Kuang Lee. Quantum phase transitions of light in the Dicke-Bose-Hubbard model. *Phys. Rev. A*, 2008, 77(3), 033827-1–8.
- [20] Fleischhauer M., Otterbach J., Unanyan R.G. Bose-Einstein Condensation of Stationary-Light Polaritons. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101(16), 163601-01–04.
- [21] Alodjants A.P., Barinov I.O., Arakelian S.M. Strongly localized polaritons in an array of trapped two-level atoms interacting with a light field. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 2010, 43(12), 095502-1–10.
- [22] Painter O., Vuckovic J., Scherer A. Defect modes of a two-dimensional photonic crystal in an optically thin dielectric slab. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1999, 16(2), 275–285; Lee R.K., Painter O., Kitzke B., Scherer A., Yariv A. Emission properties of a defect cavity in a two-dimensional photonic bandgap crystal slab. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2000, 17(4), 629–633.

- [23] Braginsky V.B., Gorodetsky M.L., Ilchenko V.S. Quality factor and nonlinear properties of optical whispering-gallery modes. *Phys. Lett. A*, 137, 1989, 393–397; Vernooy D.W., Kimble H.J. Quantum structure and dynamics for atom galleries. *Phys. Rev. A*, 1997, 55(2), 1239–1261; Buck J.R., Kimble H.J. Optimal sizes of dielectric microspheres for cavity QED with strong coupling. *Phys. Rev. A*, 2003, 67(3), 033806-1–033806-11; Deych L.I., Roslyak O. Photonic band mixing in linear chains of optically coupled microspheres. *Phys. Rev. E*, 2006, 73(3), 036606-1–036606-12.
- [24] Smerzi A., Trombettoni A., Kevrekidis P.G., Bishop A.R. Dynamical Superfluid-insulator transition in a chain of weakly coupled Bose-Einstein Condensates. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89(17), 170402-1–4.
- [25] Holstein T., Primakoff H. Field Dependence of the intrinsic domain magnetization of a ferromagnet. *Phys. Rev.*, 1940, 58(14), 1098–1113.
- [26] Alodjants A.P., Arakelian S.M., Bagayev S.N., Egorov V.S., Leksin A.Yu. Josephson dynamics for coupled polariton modes under the atom–field interaction in the cavity. *Applied Physics B*, 2007, 89(1), 81–89.
- [27] Karr J. Ph., Baas A., Giacobino E. Twin polaritons in semiconductor microcavities. *Phys. Rev. A*, 2004, 69(6), 063807-1–12.
- [28] Alodjants A.P., Arakelian S.M., Bagayev S.N., Chekhonin I.A., Egorov V.S. Quantum cloning in coupled states of an optical field and an atomic ensemble by means of quasi-condensation of polaritons. *J. of Rus. Laser Research*, 2006, 27(5), 482–491.
- [29] Fleischauer M., Lukin M.D. Quantum memory for photons: dark-state polaritons. *Phys. Rev. A*, 2002, 65(2), 022314-1–12.
- [30] Hau L.N., Harris S.E., Dutton Z., Behroozi C.H. Light speed reduction to 17 meters per second in an ultracold atomic gas. *Lett. to Nature*, 1999, 397, 594–596.
- [31] Gersen H., Karle T.J., Engelen R.J.P., Bogaerts W., Korterik J.P., van Hulst N.F., Krauss T.F., Kuipers L. Real-space observation of ultraslow light in photonic crystal waveguides. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94(7), 073903-1–073903-4.
- [32] Yanik M.F., Fan S. Stopping and storing light coherently. *Phys. Rev. A*, 2005, 71(1), 013803-1–10.
- [33] Александров Е.Б., Запасский В.С. В погоне за «медленным светом». *УФН*, 2004, 174, 1093–1102.
- [34] Phillips D. F., Fleischhauer A., Mair A., Walsworth R. L., Lukin M. D. Storage of light in atomic vapor, *Phys.Rev.Lett.* 2001, 86 (5), 783-787
- [35] Alodjants A.P., Arakelian S.M., Leksin A.Yu. Storage of quantum optical information based on the intracavity polaritons under the Bose–Einstein Condensation conditions. *Laser Physics*, 2007, 17(11), 1–9.
- [36] Zhang Z. M., Park K., On the group front and group velocity in a dispersive medium upon refraction from a nondispersive medium. *J. of Heat Transfer*, 2004, 126, 244-249
- [37] Loudon R. The propagation of electromagnetic energy through an absorbing dielectric, *J. of Phys. A*, 1970, 233-245.
- [38] Agranovich V.M., Litinskaia M, Lidzey D.G. Cavity polaritons in microcavities containing disordered organic semiconductors. *Phys. Rev. B*, 2003, 67(8), 085311-1-10.

## РАЗМЕР, МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРА ЧАСТИЦ НАНОПОРОШКА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

О. В. Альмяшева<sup>1</sup>, Б. А. Федоров<sup>2</sup>, А. В. Смирнов<sup>2</sup>, В. В. Гусаров<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий,  
механики и оптики

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический  
университет)

<sup>4</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН  
victor.v.gusarov@gmail.com, almjasheva@mail.ru

PACS 61.46.+w; 81.07.-b

С использованием методов просвечивающей электронной микроскопии, малоугловой и широкоугловой рентгеновской дифрактометрии, динамического рассеяния света, адсорбции и десорбции газов на поверхности определены морфологические и размерные параметры частиц нанопорошка  $ZrO_2$ , синтезированного в гидротермальных условиях. Показано, что только совместный анализ результатов нескольких методов позволяет получить надежную информацию об этих параметрах наночастиц. На основании проведенного исследования полученных в гидротермальных условиях наночастиц  $ZrO_2$  они охарактеризованы овальной (близкой к округлой) формой, узким распределением частиц по размерам и средним размером около 12–18 нм.

**Ключевые слова:** наночастицы, нанопорошок, диоксид циркония, гидротермальный синтез, структура нанокристаллов, форма и размер наночастиц, электронная микроскопия, рассеяние рентгеновского излучения, динамическое рассеяние света.

### 1. Введение

Большой интерес к исследованию наноструктур различного химического состава, строения и морфологии вызван необычными физико-химическими, электромагнитными, оптическими, механическими и другими свойствами наноматериалов, открывающими широкие перспективы их практического применения [1-7]. В настоящее время создаются технологии наноматериалов, основанные на использовании наночастиц и наноструктур различного состава и строения [8-11], однако число подобных технологий пока не велико. Области практического применения наночастиц только формируются [7-16]. Это связано в числе прочих причин и с тем, что надежное определение строения и свойств самих наночастиц представляет значительную проблему, а создание технологий материалов на основе нанопорошков невозможно без достоверных сведений об их морфологических, размерных и структурных характеристиках.

Анализ размерных, морфологических и структурных характеристик наночастиц свидетельствует, что они в значительной степени зависят от метода и условий получения наноструктур [17-34]. Для большого класса оксидных нанопорошков, синтезированных в гидротермальных условиях, как можно заключить на основании результатов работ [17-24], характерны слабая агломерированность, узкий диапазон распределения частиц по размерам и, как правило, достаточно стабильное соотношение сосуществующих фаз. Вместе с тем,

даже для частиц, полученных гидротермальным методом, в некоторых случаях наблюдается значительное различие в строении и в размерных параметрах в зависимости от условий синтеза [5, 25].

Определение размеров, строения и морфологии наночастиц осуществляют обычно такими методами как сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, в том числе высокого разрешения, туннельная и атомно-силовая микроскопия. Вместе с тем, полезными могут быть и методы, базирующиеся на интегральных характеристиках нанопорошка. Это методы, основанные на анализе уширения и формы линий рентгеновской дифракции, методы малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния, динамического светорассеяния, метод определения удельной площади поверхности порошков, в частности, из анализа процессов сорбции и десорбции газов, метод мёссбауэровской спектроскопии, позволяющий оценить размеры частиц по характеру и параметрам мёссбауэровского спектра и др. Каждый из перечисленных методов имеет как определенные преимущества перед другими, так и ограничения.

Так, например, использование просвечивающей электронной микроскопии и, в определенной степени сканирующей электронной, туннельной и атомно-силовой микроскопии, позволяет визуально оценить размер, форму, степень агломерированности наночастиц, а в ряде случаев и строение нанокристаллов. Вместе с тем, зависимость изображения от используемой математической модели восстановления изображения, как например, в случае просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, а также возможность исследования в реальных условиях только относительно небольших и не всегда представительных выборок (десятки, в лучшем случае сотни наночастиц), вносит высокую долю неопределенности в получаемые результаты.

Методы, основанные на анализе данных рентгеновской дифракции, имеют довольно широкий спектр определяемых параметров. Это фазовый состав, строение, средний размер и морфологические характеристики нанокристаллов, точнее областей когерентного рассеяния (ОКР), распределение ОКР по размерам. Однако использование данного метода для определения, например, среднего размера ОКР по ширине дифракционного максимума, с использованием формулы Шеррера [35] или распределения ОКР по размерам по анализу профиля линий рентгеновской дифракции может приводить к значительным погрешностям вследствие влияния различных факторов на эффект уширения дифракционных максимумов, в частности, из-за суперпозиции дифракционных линий от нескольких фаз, присутствия кристаллитов различного состава, а следовательно, с различными параметрами кристаллической решетки, наличия дефектов, микродеформаций и пр. Кроме того, определение распределения частиц по размерам на основании анализа профиля рентгеновских линий осуществляется путем решения обратной задачи и базируется на той или иной математической модели, т.е. адекватность полученных результатов будет не в последнюю очередь зависеть от используемого математического аппарата.

В настоящее время для определения распределения наночастиц по размерам большое распространение получает метод, основанный на измерении динамического светорассеяния. Используя данный метод, можно определить размерные характеристики частиц порошка с достаточно широким распределением по размерам. Однако, несмотря на несомненные достоинства метода, он обладает и рядом недостатков: зависимость результата от адекватности математической модели, положенной в основу корреляционного анализа, сложность подбора в ряде случаев дисперсионной среды, агломерация частиц в исследуемых суспензиях, которая приводит к тому, что оценивается не распределение частиц по размерам, а распределение агломератов частиц по размерам.

Для случаев, когда известны морфологические характеристики наночастиц и нанопорошок имеет достаточно узкое распределение частиц по размерам, средние геометрические параметры наночастиц могут быть определены по данным об удельной поверхности порошка. В комплексе с методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновского анализа данные об удельной поверхности могут быть использованы и для оценки строения наночастиц. Например, в случае срастания кристаллов с образованием одной частицы, значения размеров таких частиц, полученные методами микроскопии и вычисленные по данным об удельной поверхности существенно превышали бы значения размеров ОКР, рассчитанных по данным об уширении линий на рентгеновских дифрактограммах.

Таким образом, на основании анализа преимуществ и недостатков различных методов анализа, можно заключить, что для достоверной оценки размера, морфологии и структуры наночастиц, по-видимому, необходимо использовать определенные комплексы взаимодополняющих методов. В представленной работе с использованием подобного комплексного исследования анализируется строение нанопорошка диоксида циркония, полученного методом гидротермального синтеза.

## 2. Экспериментальная часть

Нанокристаллический диоксид циркония синтезировали методом гидротермальной обработки (температура 250°C, давление 70 МПа, продолжительность обработки 4 часа) предварительно осажденного из раствора оксихлорида циркония и высушенного при температуре 110°C оксигидроксида циркония. Методика подробно описана в [5].

Согласно данным рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000, шаг сканирования по  $2\theta$  - 0.1 град., время накопления сигнала – 1 с/точке, излучение –  $\text{CuK}\alpha$ ) полученный диоксид циркония состоял из нанокристаллов преимущественно тетрагональной ( $t\text{-ZrO}_2$ ) и небольшого количества моноклинной ( $m\text{-ZrO}_2$ ) модификации. Соотношение количества  $t\text{-ZrO}_2/m\text{-ZrO}_2 \approx 80/20$  определено по отношению интегральных интенсивностей рентгеновских максимумов [5]:

$$X = \frac{I_{t\text{-ZrO}_2}^{111}}{I_{t\text{-ZrO}_2}^{111} + (I_{m\text{-ZrO}_2}^{111} + I_{m\text{-ZrO}_2}^{11\bar{1}})},$$

где  $X_{t\text{-ZrO}_2}$  – доля тетрагональной модификации  $\text{ZrO}_2$ ,  $I_{t\text{-ZrO}_2}^{111}$  – интегральная интенсивность рентгеновского максимума (111) тетрагональной модификации  $\text{ZrO}_2$ ;  $I_{m\text{-ZrO}_2}^{111}$  и  $I_{m\text{-ZrO}_2}^{11\bar{1}}$  – интегральные интенсивности пиков (111) и (11 $\bar{1}$ ) моноклинной модификации диоксида циркония. Следует отметить, что полученное соотношение  $t\text{-ZrO}_2/m\text{-ZrO}_2$ , как можно заключить из анализа данных, приведенных в работах [5, 8, 17-19], является характерным для использованного метода получения наночастиц  $\text{ZrO}_2$ .

Средний размер ОКР определяли по данным об уширении рентгенографических максимумов (расчет по формуле Шеррера [35]):

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\frac{2\theta}{2})},$$

где  $d$  – диаметр наночастицы, нм;  $\beta$  – ширина рентгеновского максимума на полувысоте,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм;  $k$  – некоторый коэффициент (обычно, можно считать  $k \approx 1$ )

Для определения морфологии и размера полученных наночастиц и агломератов, образующихся при диспергировании нанопорошка в дистиллированной воде, исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии со статистическим анализом изображений с использованием программного комплекса «Видеотест 2.02» («Иста», Россия).

Анализ распределения по размерам наночастиц на основе диоксида циркония диспергированных в дистиллированной воде, проводили методом динамического рассеяния света (Zetasizer Nano (Malvern)).

Определение среднего размера наночастиц по данным об удельной поверхности порошка проводили в предположении, что наночастицы имеют сферическую форму. Удельную поверхность рассчитывали с использованием теории БЭТ по данным об адсорбции и десорбции молекул с различной величиной посадочной площадки — азота («Сорбтометр» ООО Катакон) и этанола [5].

Для определения средних размеров и формы наночастиц и оценки удельной поверхности нанопорошка был использован также метод малоуглового рентгеновского рассеяния [36, 37]. Применены две методики определения морфологических параметров наночастиц по данным малоуглового рентгеновского рассеяния.

Первая из них — «метод Гинье» [38] — позволяет рассчитать средние размеры  $R$  частиц (точнее, их электронный радиус инерции  $R_g$ ) в условиях, когда их интерференционным взаимодействием при рассеянии разными частицами можно пренебречь. Если  $I(q)$  — интенсивность рентгеновского рассеяния под углом  $\theta$ ,

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda}$$

— модуль вектора рассеяния,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения, то «метод Гинье» состоит в построении зависимости  $\ln I(q)$  от  $q^2$ , которая в случае рассеяния независимыми частицами представляет собой прямую линию, а ее наклон определяется величиной  $R_g$ .

Другая методика — метод «стандартных кривых» [38], состоит в построении семейства индикатрис рассеяния от эллипсоидов вращения с различной степенью анизотрии и сравнении с этим семейством экспериментальной кривой. Из совпадения кривых можно рассчитать величины  $R$  и  $\nu$ , то есть определить радиус и степень вытянутости (сплюснутости) эллипсоида вращения.

В данной работе описанный выше метод был модифицирован путем введения вместо радиуса  $R$  электронного радиуса инерции  $R_g$  частицы, который существенно лучше характеризует ее размеры. Используя известную связь между  $R$ ,  $R_g$  и  $\nu$  [39]

$$R = \sqrt{\frac{5}{(2 + \nu^2)}} R_g,$$

можно построить новое семейство стандартных кривых

$$I(R_g q, \nu) = \int_0^1 \Phi^2 \left( R_g q \sqrt{\frac{5}{(2 + \nu^2)}} (1 + x^2 (\nu^2 - 1)) \right) dx,$$

$$\Phi(x) = 3 \frac{\sin x - x \cos x}{x^3},$$

и оценить радиус инерции и степень вытянутости (сплюснутости) рассеивающих частиц. К сожалению, метод «стандартных кривых», как правило, не позволяет при сравнительно небольших  $\nu$  дискриминировать вытянутые и сплюснутые частицы.

В экспериментальные индикатрисы рассеяния были внесены коллимационные поправки на длину первичной щели и щели детектора. При этом была использована программа, основанная на применении сплайн-интерполяции при решении обратной коллимационной задачи [40–42]. Следует отметить, что при использовании достаточно длинных

коллимационных щелей описанный выше «метод Гинье» должен приводить приблизительно к одинаковым значениям радиуса инерции частиц как при Гинье-построении исходной экспериментальной кривой, так и кривой, в которую внесены коллимационные поправки.

Малоугловые измерения проводились с помощью блочной камеры «Kratky». Использовалось  $\text{CuK}_\alpha$  излучение. Коэффициент поглощения образца определяли с помощью приставки с движущейся щелью [43].

### 3. Результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопическое исследование нанопорошков  $\text{ZrO}_2$  (рис. 1, слева) показало, что частицы диоксида циркония имеют форму близкую к сферической, однако можно выделить и частицы овальной формы. Результаты статистического анализа полученных данных, приведенные на рис. 2, свидетельствуют, что исследуемый нанопорошок диоксида циркония обладает достаточно узким распределением частиц по размерам. На основании представленных данных можно заключить, что средний размер частиц диоксида циркония составляет  $(13 \pm 4)$  нм. Величина удельной поверхности порошка  $\text{ZrO}_2$ , рассчитанная на основании среднего размера, определенного по данным электронной микроскопии в предположении сферической формы частиц составляет около  $(80 \pm 30)$   $\text{м}^2/\text{г}$  (табл.). Следует отметить, что сравнение гистограмм распределения частиц по размерам и по удельной поверхности (рис. 2а и 2б) показывает существенно больший вклад в удельную поверхность частиц меньших размеров. Таким образом, даже для достаточно узкого распределения частиц по размерам в нанопорошке, как в рассматриваемом случае, можно ожидать заметного занижения средних размеров частиц, рассчитанных на основании данных об удельной поверхности нанопорошка.

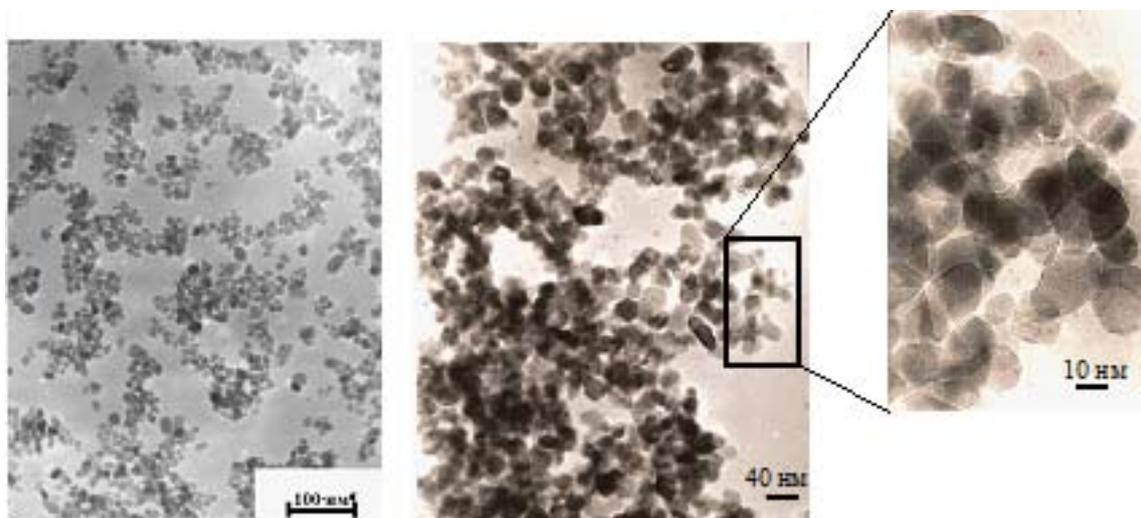


Рис. 1. Микрофотография наночастиц диоксида циркония, полученного методом гидротермального синтеза

На основании анализа уширения рентгеновских максимумов (рис. 3) был определен размер областей когерентного рассеяния нанокристаллов тетрагональной и моноклинной модификаций диоксида циркония, который составил 18 и 23 нм соответственно.

На рис. 4а представлен график зависимости  $\ln I(q)$  от  $q^2$  для исходной экспериментальной кривой рассеяния от порошка  $\text{ZrO}_2$ , а на рис. 4б — график для той же экспериментальной кривой, в которую внесены коллимационные поправки. Как показывают расчеты, проведенные по данным рис. 4а,  $R_g = 7.9$  нм, а по данным рис. 4б —  $R_g = 8.2$  нм. Так как

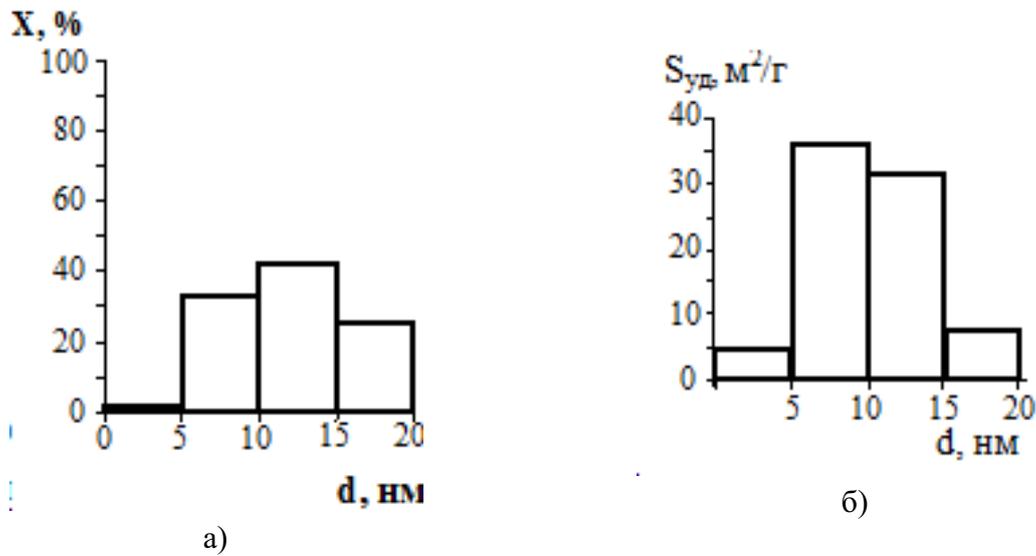


Рис. 2. Результаты статистического анализа данных электронной микроскопии по распределению частиц по размерам (а), и значения удельной площади поверхности частиц соответствующих фракций (б)

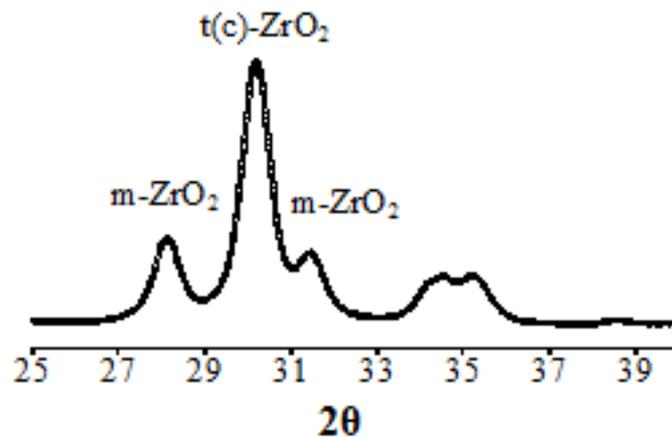


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма нанокристаллического  $ZrO_2$ , полученного методом гидротермального синтеза

в условиях эксперимента коллимационная щель была достаточно длинной, то близость полученных значений  $R_g$ , может служить подтверждением того, что прямолинейные участки этих графиков действительно связаны с радиусами инерции исследуемых частиц.

На рис. 5 изображены индикатрисы рассеяния для вытянутых (рис. 5а) и сплюснутых (рис. 5б) эллипсоидов вращения при различных степенях анизотропии  $\nu$ . На основании анализа результатов приведенных на рис. 5 можно заключить, что для вытянутых эллипсоидов вращения наилучшее совпадение соответствует  $\nu = 2.25$ , а для сплюснутых —  $\nu = 0.35$ . Определение радиусов инерции частиц дает следующие результаты: для вытянутых частиц  $R_g = 8.0$  нм, для сплюснутых частиц  $R_g = 8.3$  нм. Так как лучшее совпадение экспериментальной и стандартной кривой наблюдается для сплюснутых эллипсоидов, то с определенной долей уверенности можно заключить, что исследуемые частицы скорее сплюснуты, чем вытянуты. Следует отметить, что качественным подтверждением данного

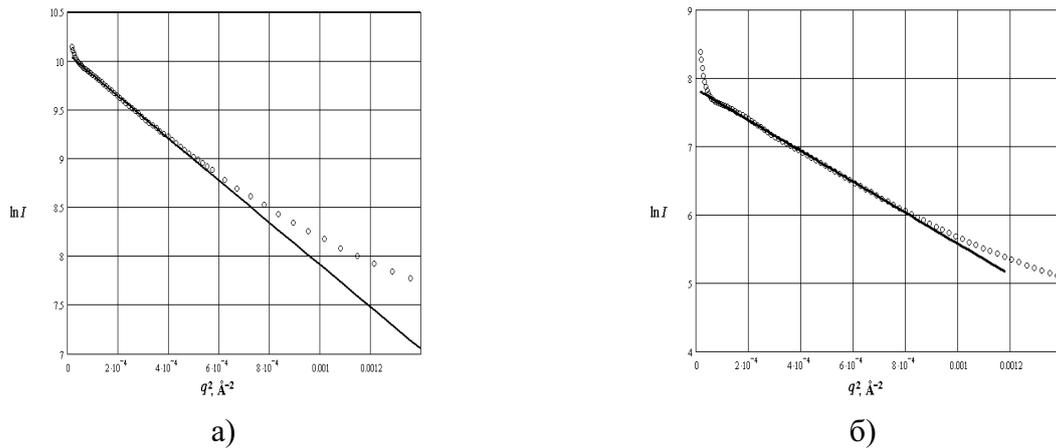


Рис. 4. График зависимости  $\ln I(q)$  от  $q^2$  для исходной экспериментальной кривой рассеяния от порошка  $ZrO_2$  (а), с внесенными коллимационными поправками (б)

вывода могут служить и результаты электронномикроскопического исследования (рис. 1, справа).

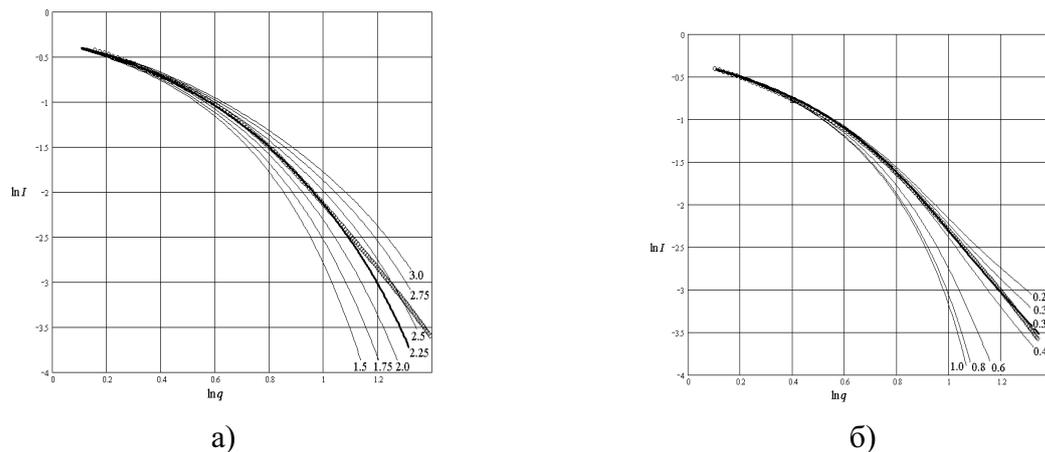


Рис. 5. Теоретические индикатрисы рассеяния на эллипсоидах вращения с различной степенью анизотрии (стандартные кривые) и экспериментальная кривая рассеяния на порошке  $ZrO_2$ , наложенная на семейство стандартных кривых «наилучшим» образом: а — вытянутые эллипсоиды вращения; б — сплюснутые эллипсоиды вращения. Степень анизотрии  $\nu$  приведена для каждой кривой

Результаты анализа размера, формы и строения наночастиц  $ZrO_2$ , полученные различными методами приведены в таблице 1.

Из данных таблицы следует, что и «метод Гинье», и метод «стандартных кривых» приводят к весьма близким значениям радиусов инерции рассеивающих частиц. Это обстоятельство дает дополнительные гарантии того, что полученные значения  $R_g$  достаточно надежны и оба метода могут быть эффективными для анализа экспериментальной кривой рентгеновского рассеяния в области малых углов частицами порошка  $ZrO_2$ .

Результаты исследования методом динамического рассеяния света распределения по размерам наночастиц на основе диоксида циркония диспергированных в дистиллированной

| Метод  | Средний размер, нм   | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г | Примечания   |
|--|--|---|--|
| Просвечивающая электронная микроскопия                                       | 13±4   | 80±30 *                                 | См. рис.1  |
| Рентгеновская дифракция –размер ОКР (уширение линий рентгеновской дифракции) | 18±2 – <i>t</i> -ZrO <sub>2</sub> (~80 % частиц)<br>23±2 – <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> (~20 % частиц) | 55±7*<br>45±5*                          | См. рис. 2   |
| Рентгеновская дифракция (малоугловое рентгеновское рассеяние)                | 20.4±0.3**   | 49±1*                                   | «Метод Гинье»<br>См. рис. 4а                                     |
|  | 21.2±0.3**   | 47±1*                                   | «Метод Гинье» с внесением коллимационной поправки<br>См. рис. 4б |
|  | сплюснутые эллипсоиды вращения, $\nu=0.35$ ; диаметр круглого сечения 25.5±0.4                       | 68±1*                                   | Метод «стандартных кривых»<br>См. рис. 4б и 5                    |
| Анализ данных об удельной поверхности  | 15±2 ***   | 65±6                                    | Сорбция этанола  |
|  | 12±2 ***   | 78±8                                    | Сорбция азота  |
| Динамическое рассеяние света   | Агломераты частиц размером от 40 до 200 нм. (максимальная доля частиц имеет размер около 100 нм)     | —                                       | См. рис. 6.  |

ТАБЛИЦА 1. Результаты определения размера наночастиц диоксида циркония различными методами

**Примечания:** \* – расчет по данным о среднем размере частиц;

\*\*средний размер  $D$  связан с радиусом инерции  $R_g$  и степенью вытянутости  $\nu$

$$\text{соотношением } D = 2\sqrt{\frac{5}{(2+\nu^2)}}R_g;$$

\*\*\* – расчет по данным об удельной поверхности нанопорошка

воде свидетельствуют, что в приготовленной суспензии присутствуют частицы в основном имеющие размер около 100 нм (рис. 6). Сравнение этих результатов с приведенными в таблице данными о среднем размере наночастиц диоксида циркония, полученными другими методами, позволяет сделать вывод о том, что динамическое рассеяние света дает информацию главным образом об агломератах частиц, так как если по данным других методов, средние размеры частиц варьируются в основном в диапазоне от 12 до 18 нм, то по данным динамического светорассеяния самые маленькие зафиксированные частицы имели размер около 40 нм, самые большие – около 200 нм, а наибольшую долю составляли частицы размером около 100 нм.

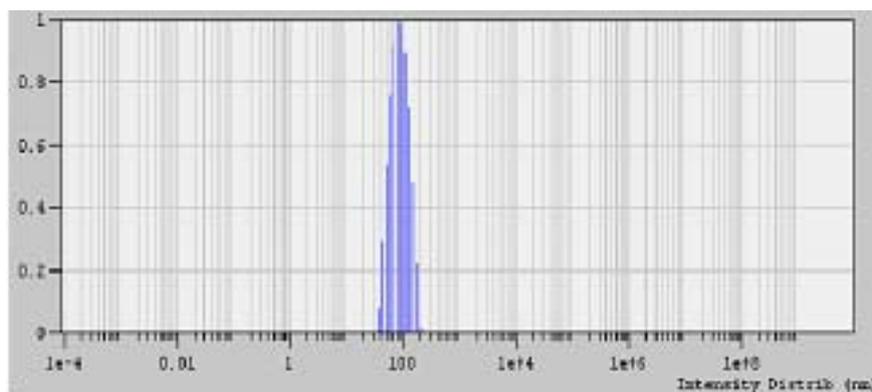


Рис. 6. Распределения по размерам наночастиц на основе  $ZrO_2$ , полученное методом динамического рассеяния света

Необычным фактом, требующим обсуждения, является то, что размеры ОКР, рассчитанные по уширению рентгеновских линий дали самые большие по сравнению с другими методами значения размеров частиц  $ZrO_2$ . Это свидетельствует о малой вероятности когерентного срастания нанокристаллов диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях, на которое указывают некоторые авторы, так как при этом средний размер ОКР должен был бы составлять около половины размера наночастиц, определенного другими методами. Несколько завышенное значение размеров нанокристаллов, полученное по данным анализа уширения рентгеновских линий по сравнению с другими методами вызвано, по-видимому, особенностью методики определения уширения линий («ширина на полувысоте»), по которой в большей степени учитываются более узкие линии, соответствующих кристаллам больших размеров.

Сравнение значений средних размеров наночастиц, рассчитанных из данных об удельной поверхности нанопорошка и полученных другими методами показывает, что с учетом данных о форме наночастиц и о распределении частиц по размерам, определенных на основании результатов просвечивающей электронной микроскопии, сведения об удельной поверхности для частиц простой формы и достаточно узкого распределения их по размерам (см. рис. 1 и 2) могут быть достаточно эффективной информацией для оценки среднего размера наночастиц. Вместе с тем, сравнение данных о распределении частиц по размерам и по величине их удельной поверхности позволяет предположить, что при подобных расчетах можно ожидать несколько заниженные значения средних размеров частиц. Следует отметить, что занижение средних размеров частиц определенных из данных об удельной поверхности по сравнению с другими методами возможно также в случае, если форма наночастиц в реальной ситуации отличается от шарообразной (см. табл.) или их поверхность имеет шероховатый или фрактальный характер. Другой проблемой, характерной для нанопорошков, является сам расчет их удельной площади поверхности по данным об адсорбции-десорбции газов, как было показано в [44].

Резюмируя полученные результаты, следует отметить, что только комплексный подход к определению размеров наночастиц, базирующийся на использовании самого широкого спектра методов и сравнительном анализе полученных этими методами результатов, может дать надежную информацию о размере и форме частиц нанопорошков. При этом каждый из используемых методов требует дальнейшего совершенствования. Важной составляющей развития методов было бы получение на их основе независимых данных о форме частиц и распределении их по размерам. Следует отметить, что такие подходы развиваются, и данные о распределении частиц по размерам можно получить, используя,

например, методы малоуглового рентгеновского рассеяния, анализа формы линий рентгеновской дифракции на больших углах, а так же анализируя данные других методов.

Авторы выражают благодарность студенту СПбГУ ИТМО Артему Кучко за помощь в расчетах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00889-а) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

## Литература

- [1] Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных фундаментальных исследований в области наноматериалов. Альтернативная энергетика и экология, 2009, (6), 39-67.
- [2] Суздальев И.П., Максимов Ю.В., Имшенник В.К., Новичихин С.В., Матвеев В.В., Гудилин Е.А., Петрова О.В., Третьяков Ю.Д., Чуев М.А. Магнитные фазовые переходы в наноструктурах с различными кластерными упорядочениями. Российские нанотехнологии. 2009, 4(7-8), 102-108.
- [3] Бондаренко С.А., Бондаренко Е.А., Каргин Н.И., Михнев Л.В., Климонский С.О., Третьяков Ю.Д. Исследование структурных и оптических свойств пленочных фотонных кристаллов на основе микросфер  $\text{SiO}_2$ . Известия ВУЗов. Сев.-Кав. Регион. Серия: Естеств. Науки. 2009, (1), 38-41.
- [4] Третьяков Ю. Д., Гудилин Е.А. Уроки зарубежного нанобума. Вестник РАН, 2009, 79(1), 3-10.
- [5] Альмяшева О.В. Гидротермальный синтез, структура и свойства нанокристаллов и нанокомпозитов в системе  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ : Автореф. дис. ... канд. хим. наук. ИХС РАН. Санкт-Петербург. 2007, 24 с.
- [6] Лякишев Н.П., Алымов М.И. Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. ЭЛИЗ, Москва, 2007, 149 с.
- [7] Альмяшева О.В., Власов Е.А., Хабенский В.Б., Гусаров В.В. Термическая устойчивость и каталитические свойства композита аморфный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – нанокристаллы  $\text{ZrO}_2$ . Журнал прикладной химии, 2009, 82(2), 224-229.
- [8] Пассивный каталитический рекомбинатор водорода: пат. 2360734 Рос. Федерация: МПК В01J 21/06, G21C 9/06, В82В 1/00, Гусаров В.В., Альмяшева О.В., Власов Е.А., Онуфриенко С.В., Безлепкин В.В., Семашко С.Е., Ивков И.М., Хабенский В.Б., Грановский В.С., Бешта С.В., заяв. и патентообл. ОАО «СПбАЭП», №2008127137/04, Бюл. № 19, 11с.
- [9] Артамонова О.В., Альмяшева О.В., Миттова И.Я., Гусаров В.В. Спекание нанопорошков и свойства керамики на основе  $\text{ZrO}_2$ . Перспективные материалы, 2009, (1), 91-94.
- [10] Лямкин А.И., Петров А.Е., Ершов А.П., Сакович Г.В., Ставер А.М., Титов В.М. Получение алмазов из взрывчатых веществ. ДАН СССР, 1988, 302 (3), 611-613.
- [11] Валецкий П.М., Сульман М.Г., Бронштейн Л.М., Сульман Э.М., Сидоров А.И., Матвеева В.Г. Наноразмерные катализаторы в тонком органическом синтезе - основа для разработки инновационных технологий в фармацевтической отрасли. Российские нанотехнологии, 2009, 4(9-10), 94-108.
- [12] Kim S.J., Bang I.C., Buongiorno J., Hu L.W., Surface wettability change during pool boiling of nanofluids and its effect on critical heat flux. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2007, 50, 4105-4116.
- [13] Figuerola A., Di Corato R., Manna L., Pellegrino T. From iron oxide nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications. Pharmacological Research, 2010, 62(2), 126-143.
- [14] Волков В.В., Мчедlishвили Б.В., Ролдугин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. Мембраны и нанотехнологии. Российские нанотехнологии, 2008, 3(11-12), 67-101.
- [15] Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокомпозитов на основе твердофазных нанореакторов. Успехи химии, 2004, 73(9), 974-998.
- [16] Ярославцев А.Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью - от неорганических композитов до гибридных мембран. Успехи химии, 2009, 78(11), 1094-1112.
- [17] Максимов В.Д., Мескин П.Е., Чурагулов Б.Р. Гидротермально-микроволновой синтез высокодисперсных порошков простых и сложных оксидов циркония и гафния. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2008, (2), 76-82
- [18] Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Романов Д.П., Гусаров В.В. Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава. Журнал общей химии, 2002, 72(6), 910-914.

- [19] Коленько Ю.В., Мескин П.Е., Муханов В.А., Чурагулов Б.Р., Балахонов С.В. Влияние природы катиона на фазовый состав нанокристаллических диоксидов подгруппы титана, синтезированных гидротермальной обработкой аморфных гелей гидроксидов. Журнал неорганической химии, 2005, 50(12), 1941-1946.
- [20] Yu J., Su Y., Cheng B., Zhou M. Effects of pH on the microstructures and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline titania powders prepared via hydrothermal method. J. Mol. Catal. A: Chemical, 2006, 258, 104-112.
- [21] Nian J.N., Teng H. Hydrothermal synthesis of single-crystalline anatase TiO<sub>2</sub> nanorods with nanotubes as the precursor. J. Phys. Chem. B., 2006, 110, 4193-4198.
- [22] Xiaoling Hu, Ping Guan, Xin Yan, Hydrothermal synthesis of nano-meter microporous zinc ferrite. China Particuology, 2004, 2(3), 135-137
- [23] Masahiro Yoshimura, Shigeyuki Somiya, Hydrothermal synthesis of crystallized nano-particles of rare earth-doped zirconia and hafnia. Materials Chemistry and Physics, 1999, 61(1), 1-8.
- [24] Tok A.I.Y., Boey F.Y.C., Dong Z., Sun X.L. Hydrothermal synthesis of CeO<sub>2</sub> nano-particles. J. of Materials Processing Technology, 2007, 190(1-3), 217-222
- [25] Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В. Синтез нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях. Неорганические материалы, 2005, 41(5), 540-547.
- [26] Biçer M., Cieman Э. Controlled synthesis of copper nano/microstructures using ascorbic acid in aqueous CTAB solution. Powder Technology. 2010. V. 198. № 2. P. 279-284
- [27] Padmanabhan P.V.A., Sreekumar K.P., Thiyagarajan T.K., Satpute R.U., Bhanumurthy K., Sengupta P., Dey G.K., Warriar K.G.K. Nano-crystalline titanium dioxide formed by reactive plasma synthesis. Vacuum. 2006. V. 80. № 11-12. P. 1252-1255.
- [28] Mohebbi H., Ebadzadeh T., Hesari F.A. Synthesis of nano-crystalline (Ni/NiO)-YSZ by microwave-assisted combustion synthesis method: The influence of pH of precursor solution. J. of Power Sources. 2008 V. 178. № 1. P. 64-68
- [29] Котов Ю.А. Электрический взрыв проволоки - метод получения слабоагрегированных нанопорошков. Российские нанотехнологии, 2009, 4(1-2), 40-51.
- [30] Бричкин С.Б., Спиринов М.Г., Николенко Л.М., Николенко Д.Ю., Гак В.Ю., Иванчихина А.В., Разумов В.Ф. Применение обратных мицелл для синтеза наночастиц. Химия высоких энергий, 2008, 42(7), 14-20.
- [31] Ильвес В.Г., Каменецких А.С., Котов Ю.А., Медведев А.И., Соковнин С.Ю. получение нанопорошков оксидов металлов испарением импульсным потоком электронов. Известия высших учебных заведений: Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2009, (3), 50-54.
- [32] Артамонова О.В., Сергуткина О.Р., Чернышов Е.М. Золь-гель синтез наноразмерных частиц SiO<sub>2</sub> для модифицирования структуры цементного камня. Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал, 2010, (1), 9-17.
- [33] Мелихов И.В., Михеев Н.Б., Кулюхин С.А. Динамика образования твердого вещества в сильно пересыщенных средах. Журнал физической химии, 2010, 84(8), 1417-1420.
- [34] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, Majid Darroudi, Ramin Yousefi Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles prepared in gelatin media. Materials Letters, 2011, 65(1), 70-73 (in press)
- [35] Scherrer P. Nachr. Ges. Wissen. Gottingen. Math. — Phys. Kl. 1918. B. 2. S. 98.
- [36] Kratky O. Instrumentation, Experimental Technique, Slit Collimation, in Small-angle X-ray scattering, London: Academic Press, 1983, 53 – 84.
- [37] Porod G. General Theory in Small-angle X-ray scattering, London: Academic Press, 1983, 17-52.
- [38] Guinier A., Fournet G. Small-angle Scattering of X-rays : New-York: Wiley, 1955, 268 P.
- [39] Guinier A. La diffraction des rayons X aux tres petits angles; application a l'etude de phenomenes ultramicroscopiques. Ann. Phys., 1939, 12, 161-237.
- [40] Schelten J., Hossfeld F. Application of spline functions to the correction of resolution errors in small angle scattering. J. Appl. Cryst. 1971, 4(3), 210-223.
- [41] Greville T.N.E. Theory and Applications of Spline Functions. London: Acad. Press, 1969.
- [42] Смирнов А.В., Сизиков В.С., Федоров. Б.А. Решение обратной коллимационной задачи для рентгеновского малоуглового изотропного рассеяния с помощью сплайновых функций. Изв. вузов. Приборостроение, 2006, 49, 41-47.
- [43] Stabinger H., Kratky O. A new technique for the measurement of the absolute intensity of X-ray small angle scattering. The moving slit method. Macromol. Chem., 1978, B. 179(№ 6), 1655-1659.
- [44] Ustinov E.A. Nitrogen Adsorption on Silica Surfaces of Nonporous and Mesoporous Materials. Langmuir, 2008, 24, 6668-6675.

## НАНОПОРИСТЫЕ МАТРИЦЫ НПС-7 И НПС-17 — ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ОПТИЧЕСКОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

О. В. Андреева<sup>1</sup>, И. Е. Обыкновенная<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий,  
механики и оптики  
olga\_andreeva@mail.ru

Приведены характеристики нанопористых матриц НПС-7 и НПС-17, изготавливаемых из двухфазного стекла ДВ-1 по технологии, разработанной в Государственном Оптическом Институте им. С. И. Вавилова. Обсуждаются результаты их использования и возможности применения в различных научно-технических областях.

**Ключевые слова:** нанопористые стекла, нанокompозиты, диаметр пор, свободный объем пор, безусадочные регистрирующие среды, фуллерен-содержащие нанопористые матрицы, нанокompозит с диоксидом ванадия, диагностика фазовых состояний и фазовых переходов.

### 1. Введение

В последнее десятилетие наблюдается повышение интереса к нанопористым структурам оптического качества и значительное расширение спектра их использования [1, 2]. Нанопористые силикатные стекла (НПС) занимают особое место среди твердых нанопористых материалов, так как обладают свойствами, широко востребованными в современных научно-технических разработках. Это — высокая механическая и лучевая прочность в сочетании с высокой абсорбционной способностью и химической стабильностью; высокая прозрачность в видимой и ближней ИК областях спектра; возможность реализации широкого диапазона размеров пор и свободного объема пор; возможность регулировать оптические свойства образцов введением в свободный объем пор вещества с заданным показателем преломления; возможность получения образцов различных геометрических размеров; возможность получения композитных материалов с рабочим веществом в виде отдельных наночастиц, распределенных в макрообъеме.

Нанопористые матрицы на основе силикатного стекла представляют собой совершенно особый, в своем роде уникальный, инструмент исследования физико-химических процессов в ограниченном объеме, соизмеримом с масштабом протекания процессов и размерами изучаемых объектов: ограниченность пространства и эффективный контакт со стенками пор обуславливают существенные особенности состояния вещества-наполнителя по сравнению со случаем его нахождения в свободном объеме. Именно эта возможность определяет повышение интереса к нанопористым стеклам и является в настоящее время предметом разносторонних исследований [3–5].

В области нанотехнологий, использующих жидкую фазу, особое внимание привлекает использование НПС для исследования гидродинамических процессов, происходящих в наноразмерных областях, соизмеримых с расстоянием между молекулами или с пространственным масштабом действия межмолекулярных сил [6–8]. Химические процессы в наноразмерных областях происходят иначе, чем в макроскопических объемах, это приводит к ярким эффектам, физический смысл которых понят лишь частично: изменяются условия фазовых переходов, изменяется вязкость жидкости и т. п.

Результаты использования прозрачных пористых матриц НПС-7 и НПС-17 в течение двух десятков лет, приведенные в данной работе, позволяют надеяться на расширение спектра их применения при проведении исследований оптическими методами.

## 2. Получение нанопористых матриц НПС-7 и НПС-17 и их свойства

### 2.1. Получение нанопористых матриц НПС-7 и НПС-17

Исходным материалом для получения нанопористых матриц НПС-7 и НПС-17 является отечественное промышленное натриевоборосиликатное двухфазное стекло ДВ-1 варки 1990 г. (завод «Красный гигант», г. Пенза), которая была изготовлена по заказу Государственного оптического института им. С. И. Вавилова (ГОИ) для целей объемной голографии [9–12]. Варка имеет состав ( $Na_2O$  – 6,2%;  $B_2O_3$  – 25,1%;  $SiO_2$  – 67,8%), типичный для стекла, которое образовано двумя взаимопроникающими фазами: одна из них – химически нестойкая боратная фаза, вторая – химически устойчивая кремнеземная фаза. Боратная фаза легко разрушается раствором кислоты, тогда как кремнеземная фаза остается практически неизменной [13–17].

Процесс получения пористых образцов включает следующие основные технологические этапы, режимы проведения которых определяют параметры изготовленных пористых образцов:

- Отжиг (термообработка) промышленного стекла при определенном температурно-временном режиме, в течение которого происходит разделение компонентов стекла ДВ-1 на фазы, резко различающиеся по растворимости в водных растворах кислот.
- Изготовление из термообработанного (отожженного) стекла оптических заготовок, требуемой формы и размеров, например, плоскопараллельных полированных пластин или дисков заданных размеров.
- Обработка заготовок водным раствором соляной кислоты при определенном временном и температурном режиме. В результате легко растворимая фаза, обогащенная окислами бора и натрия, удаляется, и образец становится пористым при сохранении первоначальной формы. Остающийся каркас образца состоит в основном из окиси кремния (с небольшой примесью окислов бора). Согласно существующей терминологии [13, 14] стекло, полученное в результате обработки раствором кислоты, называют микропористым. Процесс кислотной обработки сопровождается образованием «вторичной» кремнекислоты и ее коагуляцией в полостях основного кремнеземного каркаса, что приводит к образованию частиц высокодисперсного аморфного, или «вторичного», кремнезема. При этом частицы «вторичного» кремнезема располагаются в области разрушения химически нестабильной боратной фазы. Именно структурой «вторичного» кремнезема определяются многие свойства пористых стекол этого типа [14–17], к которым относятся матрицы НПС-7.
- Обработка образцов микропористого стекла (типа НПС-7) щелочными растворами с последующим удалением водой продуктов реакции до полного извлечения из пористых образцов «вторичного» кремнезема. В результате обработки микропористого стекла раствором щелочи получают так называемые макропористые стекла [14], к которым относятся матрицы НПС-17. Структура и свойства таких пористых стекол определяются химически устойчивой кремнеземной фазой.

### 2.2. Свойства нанопористых матриц НПС-7 и НПС-17

Основные свойства пористых образцов определяются следующими характеристиками:

- Средний диаметр пор (характерный размер полостей кремнеземного каркаса);
- Свободный объем пор — характеризует объем образца, не занятый кремнеземным каркасом;
- Удельная поверхность пор — характеризует общую поверхность внутренних полостей образца;
- Спектральное пропускание излучения — важнейшая характеристика для образцов, используемых в оптическом эксперименте.

Средний диаметр пор исследуемых образцов определялся экспериментально путем измерения изотерм адсорбции-десорбции этилового спирта на образцах НПС-7 и паров ртути на образцах НПС-17. Для соответствующих изотерм были рассчитаны зависимости величины объема пор от диаметра пор для образцов толщиной 1 мм (рис. 1, сплошные кривые). С целью оценки характера распределения пор по толщине образца (по направлению фронта травления) измерения и расчеты проводились также для вырезанной из образцов толщиной 1 мм центральной части толщиной 0,20–0,35 мм (рис. 1, пунктир). Расхождение средних размеров пор в обоих случаях не превышало 5%, что свидетельствует о равномерности протравливания пористых образцов и неизменности средних размеров пор в объеме образца.

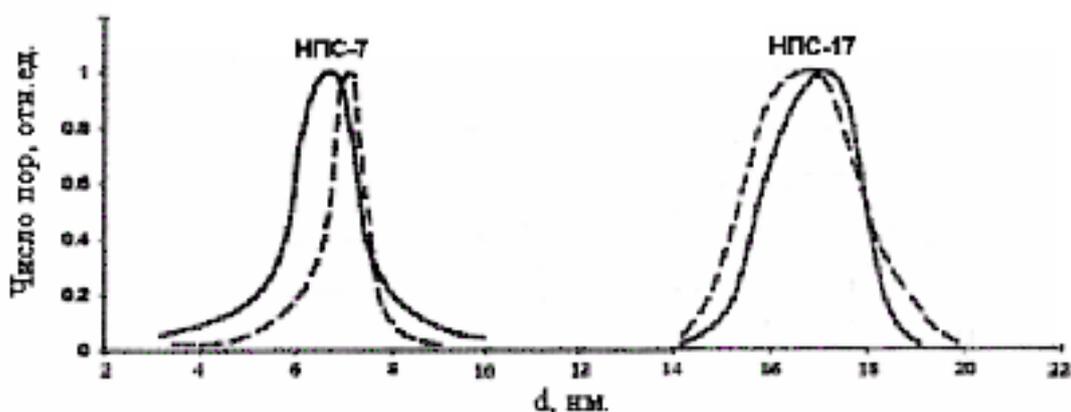


Рис. 1. Распределение пор по размерам в образцах НПС-7 и НПС-17; сплошные кривые — образец толщиной 1 мм, пунктир — середина образца толщиной 0,2 мм

Свободный объем пор определялся по анализу веса образцов в сухом состоянии и при заполнении свободного объема пористого образца водой.

Удельная поверхность пор определялась на приборе «Nova-3000» по ВЕТ-методике из опытов по адсорбции жидкого азота.

В таблице 1 даны характеристики нанопористых матриц НПС-7 и НПС-17 для образцов толщиной 1 мм.

Как видно из приведенных данных в спектральной области  $\lambda > 600$  нм пропускание образцов толщиной 1 мм практически не зависит от размера пор и составляет величину  $(90 \pm 2)\%$ . Увеличение размера пор приводит к увеличению рассеяния в коротковолновой области видимого излучения.

Спектральные характеристики пористых стекол в воздушно-сухом состоянии исследовались относительно воздуха, а при заполнении образцов иммерсионной жидкостью — относительно этой же жидкости. Следует отметить, что измерения спектров пропускания пористых стекол относительно исходного нетравленного стекла, используемые в ряде работ

| Характеристика                              |       | НПС-7   | НПС-17 |
|---|-------|---------|--------|
| Средний размер пор, d, нм                   |       | 7       | 17     |
| Свободный объем образца ПС, %               |       | 26      | 52-54  |
| Удельная поверхность пор, м <sup>2</sup> /г |       | 100-120 |        |
| Светопропускание образца толщиной 1 мм, %   |       |         |        |
| λ, нм                                       |       |         |        |
| В воздухе                                   | 400   | ~ 70    | ~ 60   |
|   | > 600 | 90–92   | 88–90  |
| В иммерсии (этанол)                         | 400   | до 98   | до 96  |
|   | > 600 | до 100  | до 100 |

ТАБЛИЦА 1. Характеристики образцов нанопористых матриц НПС-7 и НПС-17

по исследованию пористых стекол, не всегда оправданы, так как приводят к значениям пропускания более 100% из-за разного коэффициента отражения поверхностями исходного (нетравленного) и пористого образцов.

Введение в свободный объем пор иммерсионной жидкости с показателем преломления, близким к показателю преломления каркаса, увеличивает прозрачность пористых образцов во всей видимой области спектра. Следует отметить, что показатель преломления пористого стекла ( $n_{ПС}$ ) представляет собой эффективный показатель преломления гетерогенной (неоднородной) среды, величина которого обусловлена вкладом парциальных составляющих показателя преломления отдельных компонент среды — твердотельной матрицы (каркаса —  $n_m$ ) и наполнителя свободного объема пор ( $n_f$ ) с учетом их относительных объемов ( $V^*$ )

$$n_{ПС}(\lambda) = n_m(\lambda)V_m^* + n_f(\lambda)V_f^*. \quad (1)$$

Важное значение при использовании пористых регистрирующих сред имеет дисперсия показателя преломления среды, которая в воздушно-сухом состоянии пористого образца обусловлена дисперсией показателя преломления каркаса  $n_m(\lambda)$ , определяемой свойствами  $SiO_2$ , а при заполнении свободного объема иммерсией, соответствующие оценки можно сделать, используя конкретную зависимость  $n_f(\lambda)$ .

При рассмотрении оптических свойств пористых стекол в видимой области спектра и ближнем ИК диапазоне поглощением в образцах можно пренебречь ввиду малости этой величины, т.е. эффективные оптические постоянные образцов определяются только ослаблением излучения за счет рассеяния на пористой структуре и ее неоднородностях. Спектры образцов НПС-7 и НПС-17 толщиной 1 мм, измеренные в ближней УФ области, приведены на рис. 2. Оптическая плотность образцов в этом диапазоне спектра обусловлена рассеянием на структуре и поглощением материала. Спектры четырех образцов НПС-17 толщиной 1 мм, изготовленных в различное время, приведены на врезке и свидетельствуют о высокой стабильности основных параметров нанопористых матриц.

Образцы нанопористых матриц изготавливаются в виде полированных пластин (или дисков) с габаритами: НПС-7 — до (8 × 50 × 50) мм; НПС-17 — до (4 × 50 × 50) мм, а также в виде полированных брусков-параллелепипедов с требуемыми размерами (например, 6 × 6 × 10 мм). Многолетний опыт использования образцов НПС-7 и НПС-17 демонстрирует стабильность их параметров при соблюдении разработанных технологических режимов.

Существенно, что структуру макропористых стекол, к которым относится НПС-17, можно регулировать изменением технологических режимов в более широких пределах, чем у микропористых стекол, к которым относится НПС-7. В образцах пористых стекол,

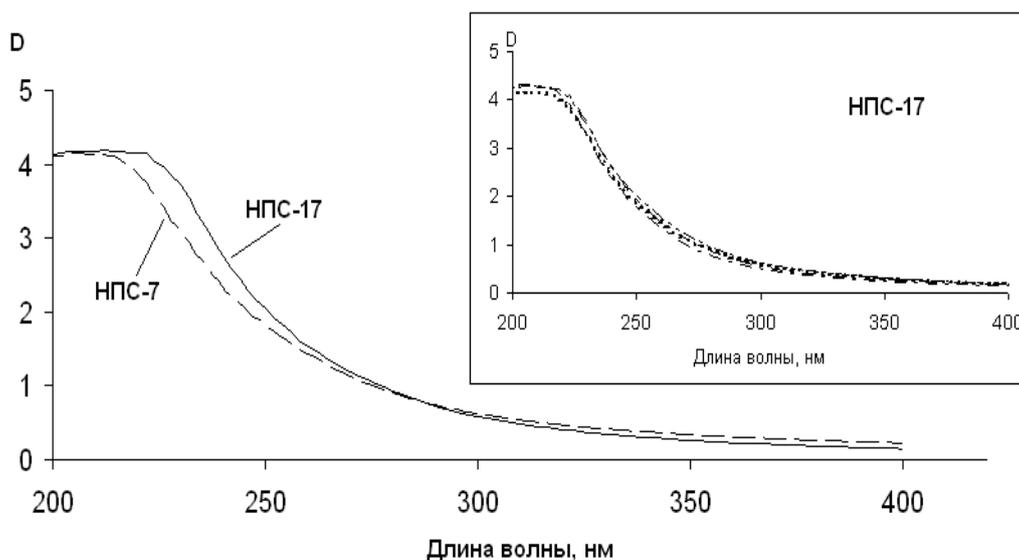


Рис. 2. Оптическая плотность воздушно-сухих образцов НПС-7 и НПС-17 толщиной 1 мм. На врезке – спектры четырех образцов НПС-17 толщиной 1 мм.

полученных в результате щелочной обработки, геометрия пор точно отвечает геометрии областей боратной фазы (химически менее стойкой) и существует довольно простое соотношение, связывающее размеры этих областей с изменением температуры и длительности обработки исходных стекол [14]

$$r^3/t = 1,2 \cdot 10^{27} \exp\{(86 \pm 4) \cdot 10^3/RT\} [\text{Ангстрем/час}], \quad (2)$$

где  $r$  – средний радиус областей боратной фазы стекла, отвечающий размеру пор (ангстрем);  $t$  – длительность изотермической выдержки (часы) при температуре  $T$  (К);  $R$  – газовая постоянная ( $R = 2,0$  кал/моль К). Соотношение (2) выведено для стекла состава (мол.%):  $Na_2O$  – 7%;  $B_2O_3$  – 23%;  $SiO_2$  – 70%, что практически соответствует составу стекла ДВ-1 используемой варки. Применение данного соотношения для оценки размеров пор образцов НПС-17 дало соответствие расчетных значений (в пределах указанной погрешности использования формулы (2)) и значений, полученных экспериментальным путем (по измерению изотерм адсорбции-десорбции паров ртути). Следовательно, имеется возможность определения температурно-временного режима проведения отжига исходного стекла ДВ-1, необходимого для получения образцов с заданными размерами пор (в диапазоне от 10 нм и более; объем пор при этом ограничен объемами существующих фаз в исходном стекле и составляет 50–60%).

### 3. Создание безусадочных объемных регистрирующих сред

#### 3.1. Принцип создания композиционного светочувствительного материала с капиллярной структурой

Необходимость обеспечить потребности объемной голографии, имеющей широкие перспективы практических приложений, стимулировала работы по созданию новых нетрадиционных регистрирующих сред для записи оптической информации. Одним из существенных достижений Государственного оптического института им. С. И. Вавилова (ГОИ) 80-х годов XX-го века явилась выработка принципов создания регистрирующих сред для

голографии в трехмерных средах и разработка принципиально новых регистрирующих сред для записи информации.

Один из главных принципов конструирования объемных безусадочных материалов для голографии состоял в следующем: объемная среда создается как гетерогенная структура, или композиционный материал с жестким каркасом, в объем которого внедрена светочувствительная композиция [9–12].

Данный принцип был реализован на основе использования нанопористых силикатных матриц и лег в основу создания ряда совершенно уникальных объемных регистрирующих сред со скрытым изображением и капиллярной структурой [9–12, 18]. Разработка технологии изготовления образцов пористых стекол для целей объемной голографии, обладающих высокими оптическими качествами в видимой области спектра, проводилась совместными усилиями Государственного оптического института им. С. И. Вавилова (ГОИ) и Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова (ИХС) по инициативе отдела голографии ГОИ. Жесткий каркас таких сред обеспечивает пористое стекло, светочувствительная композиция формируется в виде твердофазной оболочки, жестко связанной со стенками каркаса, при этом центральные области внутренних полостей каркаса остаются незаполненными, образуя сеть сквозных капилляров. Существенной особенностью таких сред является то, что сеть сквозных капилляров обеспечивает доступ жидких и газообразных химических реагентов, необходимых для проведения разнообразной постэкспозиционной обработки. Именно наличие сети сквозных капилляров играет основную роль при двухэтапном получении голограмм (в средах с так называемым «скрытым изображением»), когда на первом этапе при регистрации голограмм оптические параметры среды практически не изменяются под действием излучения (что важно при получении голограммных оптических элементов), а на втором этапе, при постэкспозиционной обработке, проводится усиление, проявление, фиксирование, и т.д. скрытого изображения, полученного на первом этапе.

Капиллярная структура, обеспечивающая возможность постэкспозиционной обработки, обуславливает и наличие светорассеяния, которое резко возрастает с увеличением размера пор и уменьшением длины волны рабочего излучения. Наличие рассеяния, естественно, является нежелательным эффектом при использовании регистрирующих сред, а также созданных на их основе элементов и устройств. Однако уровень рассеяния может быть существенно снижен введением в свободный объем пор иммерсионного наполнителя, как на стадии регистрации голограмм, так и при их эксплуатации. Проведенные эксперименты и теоретический анализ [10, 11, 18, 19] показали, что специфика разработанных капиллярных оболочечных гетерогенных систем позволяет снизить уровень светорассеяния образцов до приемлемого на практике уровня введением иммерсии с показателем преломления  $n = 1,33 \div 1,54$  (показатель преломления каркаса  $n_k = 1,44 \div 1,46$ ).

Регистрирующие среды с капиллярной структурой, в отличие от гомогенных регистрирующих сред, открыли широкие возможности создания безусадочных объемных регистрирующих материалов, так как в процессе постэкспозиционной обработки геометрические размеры каркаса не изменяются, а локальные деформации твердофазной оболочки внутри одной поры существенно меньше длины световой волны и не приводят к искажению структуры голограммы.

### 3.2. Практическая реализация объемных светочувствительных сред с капиллярной структурой

Практически реализован был целый ряд капиллярных сред с различными светочувствительными композициями, в том числе на основе традиционно используемых светочувствительных соединений.

Одним из основных традиционных материалов для записи голограмм до сих пор являются фотографические материалы на основе галогенидов серебра. Были разработаны пористые серебросодержащие регистрирующие среды на основе традиционной галогенидосеребряной композиции. Готовые фотографические эмульсии не могут быть внедрены внутрь каркаса по ряду причин, поэтому синтез светочувствительной композиции производился внутри каркаса в присутствии защитного коллоида, в качестве которого традиционно использовалась желатина.

Наиболее распространенный класс светочувствительных соединений, используемых в несеребряной фотографии, представляют собой соли диазония. Были разработаны капиллярные регистрирующие среды на основе солей диазония (СД), в которых пространственное распределение интенсивности регистрируемой интерференционной картины формируется в готовой голограмме в виде соответствующего распределения концентрации молекул азокрасителя и продуктов фотоллиза СД. Эти соединения нечувствительны, что обеспечивает фиксирование голограммы и возможность ее неструктурного считывания.

Были разработаны капиллярные регистрирующие среды на основе природных полимеров, используемых в фотографии для записи фазовых голограмм, к числу которых относятся бихромированная желатина (БХЖ) и шеллак. Такие среды обеспечивают получение высокоэффективных голограмм, обладающих низким светорассеянием при введении в свободный объем пор иммерсионного наполнителя.

Была создана модификация капиллярной регистрирующей среды, в которой каркас выполняет роль не только несущей конструкции, но и формирует голографическую структуру: пространственное распределение интенсивности в регистрируемой интерференционной картине преобразуется в этом случае в распределение характерного размера пор. Метод структурирования пористого стекла голографическим способом описан в работе [11] и основан на использовании фоторезиста, формирующего оболочку внутренней поверхности пор. После записи и проявления голограмма подвергалась травлению в растворе щелочи, в результате которого частично растворялись стенки пор с нарушенной оболочкой фоторезиста. Такое селективное травление каркаса приводит к появлению пространственной модуляции размеров пор, формирующей структуру голограммы. Голограммы, полученные структурированием пористого стекла, практически не подвержены деградации вследствие диффузионных и фотохимических процессов; обладают высокой дифракционной эффективностью, значение которой определяется выбором иммерсионного наполнителя.

Наибольший практический интерес вызвали капиллярные среды на основе бихромированной желатины и галогенидов серебра [18, 20–27]. На рис. 3 показана структура пористой регистрирующей среды на основе галогенидов серебра. Рис. 4 демонстрирует возможности разных типов пористых голограмм по снижению рассеяния путем введения иммерсии в свободный объем образцов.

Важно отметить, что галогенидосеребряные фотографические материалы по совокупности параметров остаются в настоящее время непревзойденными светочувствительными материалами в различных сферах современной научно-технической деятельности. Проводимые исследования выявляют различные свойства новых материалов, которые открывают новые возможности их применения, далеко выходящие за рамки узкопрофессионального использования регистрирующих сред. С этой точки зрения хочется обратить внимание на ряд особенных свойств, которыми обладают серебросодержащие регистрирующие среды и которые могут быть востребованы для решения неординарных задач в различных областях науки и техники.

Светочувствительность пористой серебросодержащей регистрирующей среды обеспечивает галогенидосеребряная композиция с желатиной в качестве защитного коллоида —

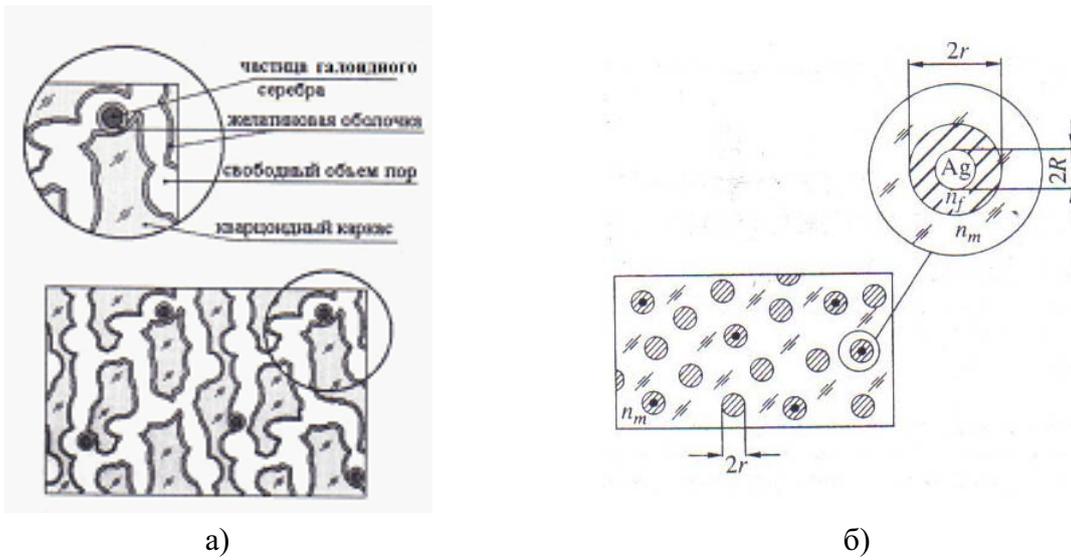


РИС. 3. Схематическая структура пористой серебросодержащей среды: а) — предполагаемый вариант, б) — модель для проведения расчетов

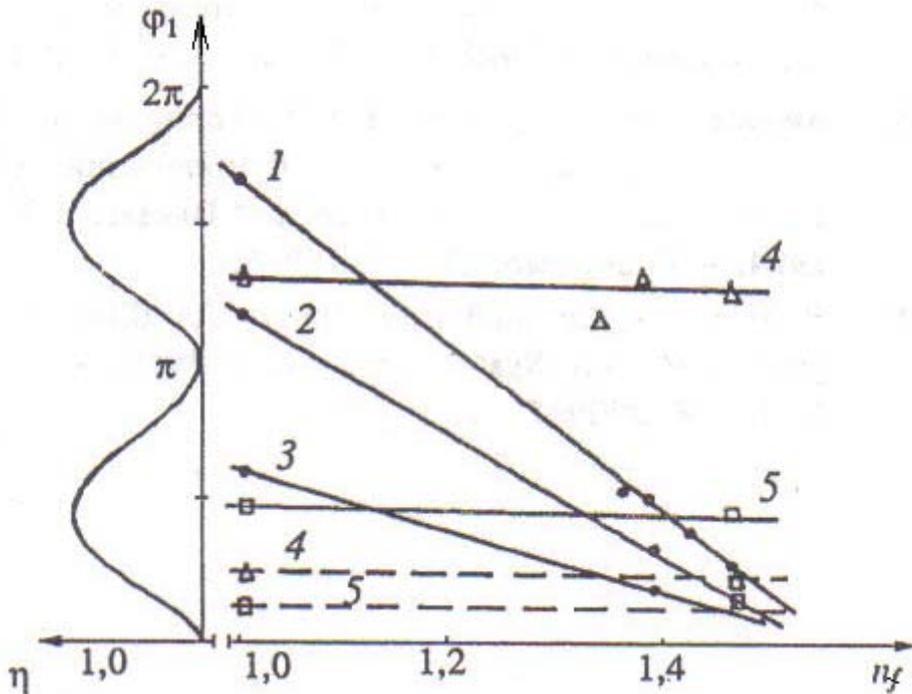


РИС. 4. Зависимость амплитуды фазовой модуляции  $\varphi_1$  пористых объемных голограмм от показателя преломления наполнителя свободного объема пор  $n_f$  при  $\lambda = 0,63$  мкм (сплошные кривые),  $\lambda = 1,56$  мкм (пунктир); 1, 2, 3 — пористое стекло с БХЖ при экспозициях  $1 \text{ Дж/см}^2$ ,  $0,5 \text{ Дж/см}^2$ ,  $0,25 \text{ Дж/см}^2$  соответственно; 4, 5 — серебросодержащие пористые стекла при экспозиции  $1 \text{ Дж/см}^2$ .

традиционная светочувствительная композиция для изготовления фотографических материалов. До сих пор фотографические галогенидосеребряные среды по совокупности параметров остаются непревзойденными светочувствительными материалами — их исследование и совершенствование имеют уже полуторавековую историю.

В список важнейших параметров традиционных фотоматериалов на основе галогенидов серебра (среди которых — возможность получения высокой чувствительности, широта спектральной сенсibilизации, разнообразие методов постэкспозиционной обработки и т.д.) капиллярные пористые галогенидосеребряные среды добавляют возможность получения безусадочной среды значительной толщины, допускающей постэкспозиционную обработку традиционными химико-фотографическими растворами. При этом проявленные частицы формируются в виде коллоидных частиц серебра сферической формы, размер которых не может превышать максимальный диаметр пор, т.е. в данном материале в результате постэкспозиционной обработки не может быть частиц серебра с размером более 20 нм. Это создает условия для формирования среды, прозрачной в ИК области спектра, с эффективной фазовой модуляцией при получении голограмм и допускает введение иммерсии в свободный объем пор без снижения эффективности полученных голограмм. Трудоемкость и сложность получения таких регистрирующих сред могут быть компенсированы совокупностью параметров, недостижимых при использовании других регистрирующих сред и методов обработки.

Для получения капиллярных регистрирующих сред, как правило, использовались плоскопараллельные полированные пластины пористого стекла толщиной порядка 1 мм.

#### **4. Разработка оптических элементов со специальными свойствами для работы в видимом и ближнем ИК диапазоне**

##### **4.1. Фуллерен-содержащие нанопористые матрицы**

Большой интерес к фуллеренам и фуллерен-содержащим средам обусловлен перспективностью практического использования нелинейно-оптических свойств данных материалов в самых различных областях, связанных с оптическим экспериментом. В процессе совместной работы исследователей разных направлений была разработана методика получения нанопористых образцов, содержащих молекулярно-диспергированный фуллерен в различных состояниях: в воздушно-сухом состоянии, адсорбированном и неадсорбированном на стенках пор; в толуольном растворе; а также исследованы спектральные характеристики образцов, допированных фуллереном, и показана возможность их применения для нелинейно-оптического ограничения лазерного излучения [28–30]. Фуллерен вводился в пористые стекла по методике, включающей выдерживание образцов пористого стекла в толуольном растворе фуллерена в течение нескольких часов и последующее удаление толуола из пор стекла.

Были разработаны и изготовлены твердотельные фуллерен-содержащие среды со стабильными характеристиками, обладающие практически безынерционным фотооткликом, пригодные для записи динамических голограмм и показана перспективность их практического применения в динамической голографии с использованием импульсного излучения с целью создания на их основе механически-прочных оптических элементов, обладающих нелинейно-оптическими свойствами [28–31].

Проведено комплексное исследование процесса записи динамических голограмм импульсным излучением длительностью 20 нс и 300 пс в фуллерен-содержащих твердотельных нанопористых матрицах [30]. Показано повышение эффективности оптического

ограничения лазерного излучения при использовании динамических голограмм с высокими порядками самодифракции [31].

| Тип среды                      | Плотность энергии излучения на образце, Дж/см <sup>2</sup> |     |     |     |     | Пропускание образца при $\lambda = 532$ нм |
|--------------------------------|--|-----|-----|-----|-----|--|
|                                | 0.1  | 0.5 | 1.0 | 2.0 | 4.0 |  |
| НПС + C <sub>60</sub>          | -  | -   | -   | ±1  | ±2  | 44 %                                       |
| НПС + C <sub>60</sub> + толуол | -  | -   | -   | ±3  | ±5  | 44 % (без толуола)                         |
| C <sub>60</sub> + толуол       | -  | ±1  | ±2  | ±4  | ±7  | 85 %                                       |

ТАБЛИЦА 2. Количество порядков дифракции при записи голограмм в фуллерен-содержащих (C<sub>60</sub>) нанопористых матрицах импульсами с длительностью 20 нс с различной плотностью энергии (дифракционная эффективность регистрируемого порядка >0,5%)

| Длительность импульса | Плотность энергии излучения | Плотность мощности излучения |
|-----------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 300 пс                | 0.2 Дж/см <sup>2</sup>      | 650 МВт/см <sup>2</sup>      |
| 20 нс                 | 2.0 Дж/см <sup>2</sup>      | 100 МВт/см <sup>2</sup>      |

ТАБЛИЦА 3. Пороговая плотность энергии и мощности импульсного излучения при записи голограмм в фуллерен-содержащих нанопористых матрицах ( $T_{532} \cong 43...44\%$ )

#### 4.2. Нанокompозит с фазовым переходом полупроводник-металл на основе диоксида ванадия

Диоксид ванадия (VO<sub>2</sub>) как материал для оптики и электроники привлекает внимание исследователей на протяжении многих десятилетий. Причиной этого является обратимый фазовый переход полупроводник-металл (ФППМ), который сопровождается чрезвычайно сильным изменением оптических и электрических свойств данного материала. Светоиндуцированный ФППМ обладает высоким быстродействием и может происходить за время порядка 100–200 фс. Поликристаллические пленки VO<sub>2</sub> также нашли применение, например, в зеркалах с управляемым коэффициентом отражения, нелинейно-оптических ограничителях излучения и др. [32]. В последние годы возник интерес к композитным средам с наночастицами VO<sub>2</sub>. Это связано с тем, что в композитном материале с VO<sub>2</sub> появляются дополнительные возможности варьировать в широких пределах его оптические и электрические свойства.

В работах [32–34] представлены результаты исследований по разработке метода синтеза в пористых стеклах наночастиц диоксида ванадия, обладающих фазовым переходом полупроводник-металл; показано, что композитная среда «нанопористое стекло — диоксид ванадия» обладает нелинейно-оптическими свойствами с пикосекундным быстродействием в видимом и ближнем ИК диапазоне; продемонстрирована возможность использования образцов среды «нанопористое стекло — диоксид ванадия» для создания быстродействующих

оптических переключателей и ограничителей лазерного излучения видимого и ближнего ИК диапазона.

В работе использовались образцы нанопористых стекол НПС-7 и НПС-17 в виде плоскопараллельных полированных пластин толщиной порядка 1 мм. Было показано, что частицы диоксида ванадия, синтезированные в матрицах указанных типов, находятся в кристаллическом состоянии; обладают фазовым переходом полупроводник-металл; имеют средний размер, не превышающий средний размер пор матрицы пористого стекла; изолированы друг от друга, благодаря внутренней архитектуре.

При исследовании диоксида ванадия в пористых образцах наблюдался гистерезис оптических свойств и сдвиг условий фазового перехода (рис. 5) по сравнению с  $VO_2$  в свободном объеме. Кроме того, в работах [33, 34] показано, что переход  $VO_2$ , находящегося в виде диспергированных частиц, в металлическое состояние сопровождается резким уменьшением сечений поглощения и рассеяния (теоретически в десятки раз) при выполнении условий резонанса, которые включают следующие параметры: размер частиц  $VO_2$  и толщина ее воздушной оболочки, а также показатель преломления иммерсии — вещества, заполняющего свободный объем пор (рис. 6). Основной вклад в нелинейно-оптический отклик в этом случае вносит светоиндуцированное изменение сечения поглощения наночастиц с воздушной оболочкой. Утверждается, что возможно создать условия резонанса (при дополнительном заполнении пор стекла прозрачной иммерсией с определенным показателем преломления), приводящие к увеличению изменения сечения рассеяния и значительному резонансному увеличению отклика системы.

В работах [32–34] показано, что образцы на основе нанопористых стекол с диоксидом ванадия перспективны с точки зрения использования плазмонного резонанса и формирования частиц с определенным, заранее заданным размером для создания сред на основе фазового перехода полупроводник-металл, а также с точки зрения использования нелинейно-оптических свойств (см. рис. 7) для создания ограничителей мощного лазерного излучения.

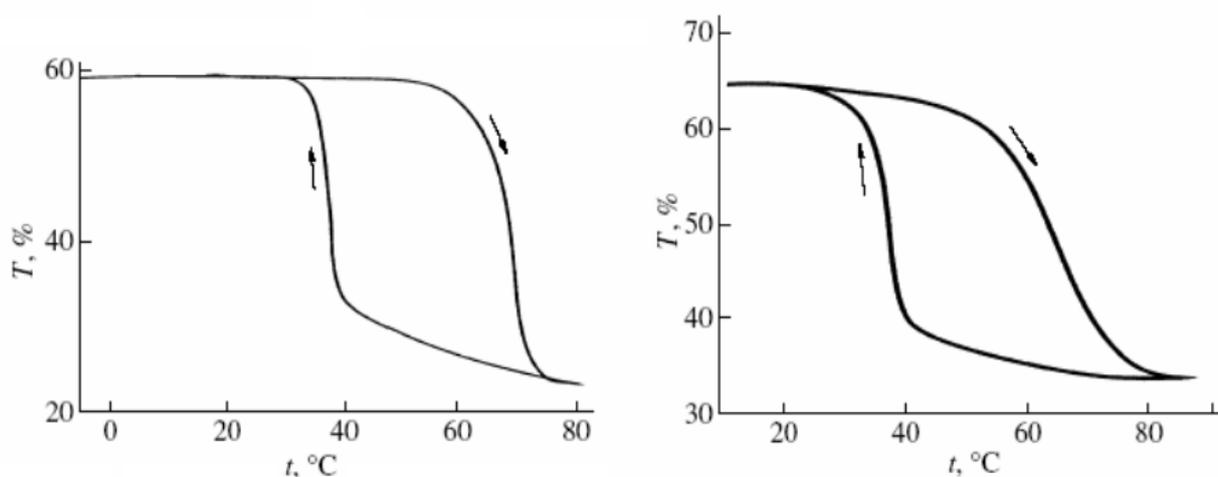


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента пропускания ( $T$ ) нанопористых матриц НПС-17 (а) и НПС-7 (б), допированных диоксидом ванадия [33]

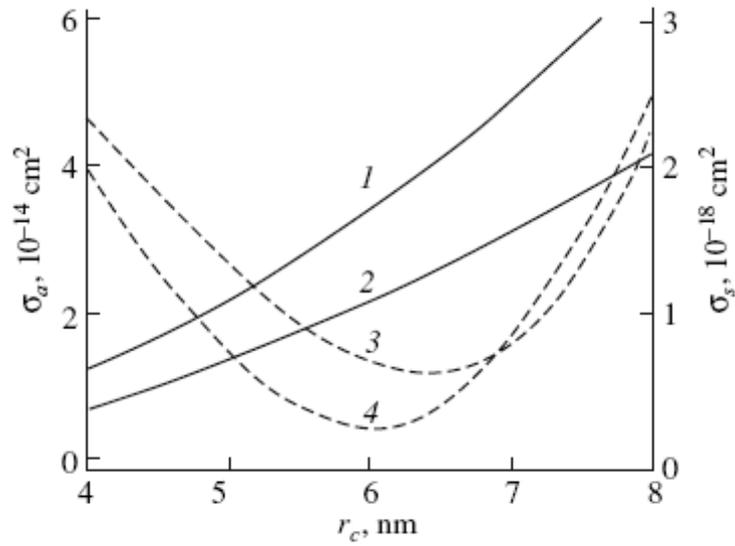


Рис. 6. Расчетные зависимости изменения сечений поглощения и рассеяния композитных образцов от радиуса наночастицы  $VO_2$  [34]

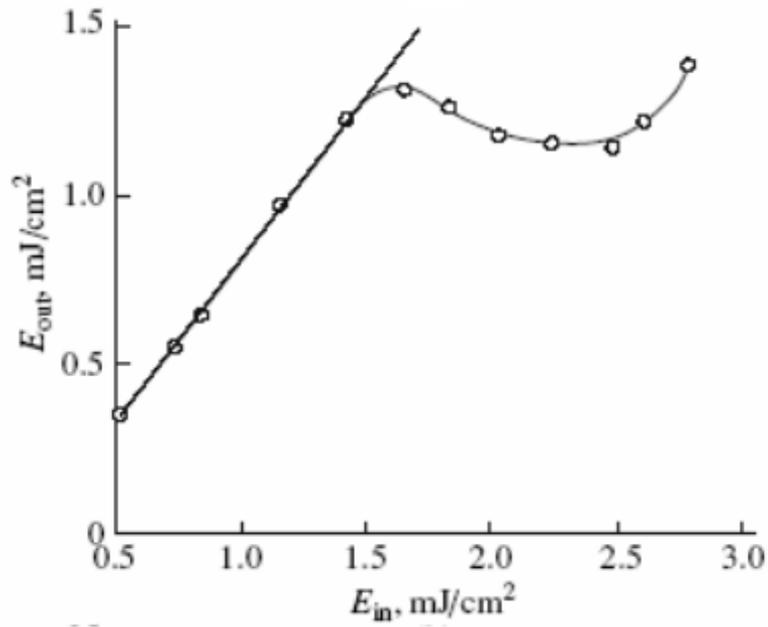


Рис. 7. Нелинейно-оптический отклик образца нанокompозита НПС-7:  $VO_2$  при воздействии излучения с длиной волны 530 нм и длительностью импульса 500 пс [34]

## 5. Исследование веществ в нанодисперсном состоянии с использованием макроразмерных образцов

### 5.1. Исследование и диагностика фазовых состояний и фазовых переходов молекулярных сред в нанопорах нелинейно-оптическими методами

Применение нанопористых матриц в данной области исследований связано с изучением следующих процессов:

- Переход молекулярной среды в конденсированное состояние в нанопорах различного диаметра;
- Сдвиг критической точки молекулярной среды в нанопорах;
- Особенности спектров колебаний молекул из приповерхностных слоев при их взаимодействии с примесными молекулами, адсорбированными на стенках пор;
- Замедленная динамика десорбции, характерная для пористых структур, представляющих собой взаимосвязанную сеть нанопор малого диаметра.

Преимущества использования образцов нанопористых стекол перед другими нанопористыми структурами обусловлены их специфическими свойствами, такими как:

- а) Прозрачность образцов, за счет которой имеется возможность проводить диагностику и исследования оптическими методами, обладающими высоким пространственным и временным разрешениями.
- б) Возможность создания структур с различными значениями диаметра пор при достаточно узком (близком к монодисперсному) распределении пор по размерам.
- в) Пространственные размеры нанопористых образцов существенно превосходят пространственный масштаб областей локальных измерений, что позволяет проводить диагностику как областей вблизи поверхности образца, так и областей, находящихся в толще образца.

В работах [35–37] изучалась трансформация колебательных спектров двуокиси углерода при адсорбции и конденсации в нанопорах. Исследовались спектры когерентного антистоксова рассеяния (КАРС-диагностика) при различных условиях проведения эксперимента (изменение температуры и давления). Полученные результаты демонстрируют возможность КАРС-диагностики перехода от адсорбированного на поверхности к конденсированному состоянию внутри пор. Обнаружено отсутствие конденсации при субкритической температуре, что дает возможность предположить, что диоксид углерода находится в порах в однородном состоянии, сходном с состоянием сверхкритического флюида (СКФ). Т.е. можно предполагать, что взаимодействие молекул со стенками пор, если поры достаточно малы, может приводить к исчезновению фазового перехода газ-жидкость при субкритических температурах, что можно трактовать как понижение критической температуры (см. рис. 8).

При проведении данных исследований были использованы образцы пористых стекол НПС-7 в форме параллелепипедов с размерами  $4 \times 4 \times 10$  мм и  $6 \times 6 \times 10$  мм [37] и стекло Vycor [35,36].

### 5.2. Другие исследования

Кроме перечисленных выше применений нанопористые стекла использовались в ряде отдельных уникальных экспериментов, таких как, например, исследование светоиндуцированной десорбции атомов щелочных металлов из пористых материалов [38, 39]. При использовании образцов нанопористых матриц НПС-17 размером  $(30 \times 15 \times 1)$  мм была продемонстрирована возможность использования нанопористых стекол для создания компактных контролируемых светом атомных диспенсоров.

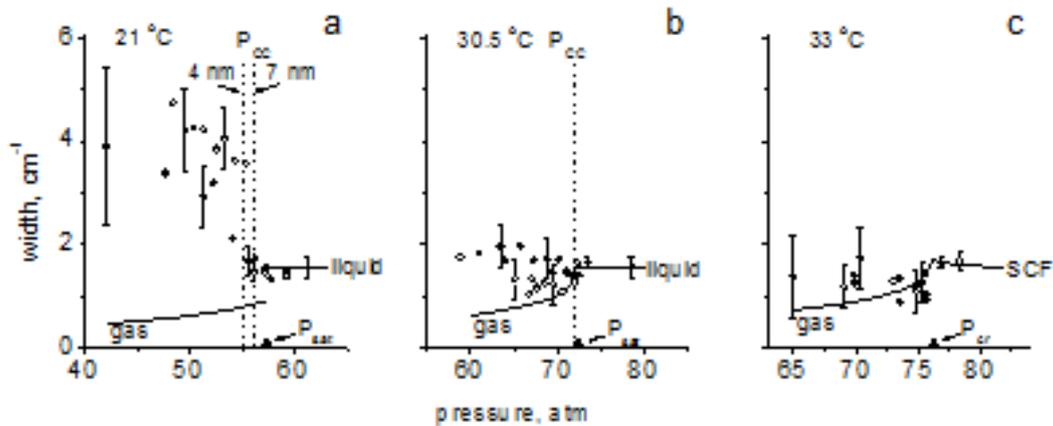


Рис. 8. Зависимость от давления ширины спектра  $1388\text{ см}^{-1}$  Q-ветви диоксида углерода, адсорбированного и конденсированного в нанопорах (точки и кружки соответствуют порам, диаметрами 4 нм и 7 нм соответственно). Сплошные линии показывают зависимость от давления ширины спектров, измеренных в газе, жидкости и сверхкритическом флюиде (SCF) в свободном объеме.  $P_{sat}$  (a,b) — давление насыщения;  $P_{cr}$  (c) — давление, соответствующее критической плотности в свободном объеме;  $P_{cc}$  (a, b) — капиллярное давление конденсации в порах, рассчитанное согласно уравнению Кельвина.

В центре лазерной физики МГУ было проведено исследование пространственной неоднородности нанопористых матриц с помощью третьей гармоники излучения Nd:YAG лазера в пикосекундном режиме [40, 41]. Полученные экспериментальные данные были сопоставлены с теоретическими моделями и показана возможность тестирования таким методом пространственной неоднородности нанопористых стекол с характерным размером неоднородностей (1–100) мкм. Использовались образцы нанопористых матриц НПС-7 в форме параллелипипедов с размерами  $(4 \times 4 \times 10)$  мм и  $(6 \times 6 \times 10)$  мм.

Оптические свойства реальных металлов и металлических частиц малых размеров являются предметом пристального внимания исследователей в различных областях. Разрабатываемые теоретические модели требуют экспериментальной проверки и сравнения с экспериментальными данными в широком диапазоне изменения физических параметров [1]. Нанопористые силикатные матрицы предоставляют возможность получения и исследования наночастиц серебра, размер которых не превышает 20 нм, [20, 23, 24, 26, 27]. В образцах НПС-17 толщиной до трех миллиметров (3000 мкм) формирование исследуемых частиц происходило в результате фототрансформации частиц галогенидосеребряной светочувствительной композиции с последующей химико-фотографической обработкой. Использование нанопористых матриц в данном случае обуславливает уникальную возможность получения ансамбля проявленных частиц серебра, размер которых ограничен сверху и не может превышать максимальный размер внутренних полостей кварцевого каркаса (силикатной нанопористой матрицы). При этом частицы в образце с толщиной в сотни микрометров расположены на таком расстоянии друг от друга, которое в несколько раз превышает диаметр частиц.

## 6. Заключение

Приведенные в статье материалы демонстрируют широкую область применения образцов нанопористых матриц НПС-7 и НПС-17, изначально предназначенных для целей голографии.

Все эксперименты, ссылки на которые приведены в данной статье, проводились с образцами, параметры которых соответствовали исходным параметрам образцов данной геометрии. Средний размер пор, свободный объем образцов, спектральное пропускание в длинноволновой области спектра — эти характеристики стабильно воспроизводились в партиях образцов, изготавливаемых в течение двух десятилетий.

Интерес к нанопористым материалам и нанокompозитам возрастает с каждым годом. Авторы надеются, что представленная информация будет способствовать разработке и созданию новых образцов нанопористых матриц для современных задач в области нанотехнологий и расширению областей применения нанопористых матриц НПС-7 и НПС-17, изготавливаемых в настоящее время.

В заключение авторы выражают свою благодарность за помощь в подготовке материалов В. Г. Аракчееву, Д. Д. Темновой, А. А. Кулешову, В. В. Лесничему.

## Литература

- [1] Климов В.В. Наноплазмоника. Физматлит, М., 2010, 480 с.
- [2] Marlow F., Dong W. T., Hoffmann K., Loerke J. // Handbook of Porous Solids / Ed. by F. Schuth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp. Weinheim, 2002, 5, p. 3029.
- [3] Enke D., Janowsky F., Schwieger W. P. Porous glasses in the 21st century — a short review // Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 60, p. 19-30.
- [4] Nanoporous Materials — Science and Engineering. Series on Chemical Engineering / Ed. by G.Q. Lu. X. S. Zhao. 4. Singapore, 2004.
- [5] Zheltikov A. M. // Las. Phys. Lett., 2004, 1, p. 468.
- [6] Li T. D., Gao J., Szoszkiewicz R., Landman U., Riedo E. Structured and viscous water in subnanometer gaps // Phys. Rev. B, 2007, 75, 115415.
- [7] Chen Q., Herbeng J. L., Mogilexsky G., Wang H.-J., Stadermann W., Holt J. R., Wu Y. Identification of endohedral water in single-walled carbon nanotubes by  $^1\text{H}$  NMR // Nano Letters, 2008, 8(7), p. 1902–1905.
- [8] Naguib N., Ye H., Gogotsi Y., Yazicioglu A.G., Megaridis C.M., Yoshimura M. Observation of water confined in nanometer channels of closed carbon nanotubes // Nano Letters, V.4. N11. P.2237-2243.
- [9] Суханов В.И., Хазова М.В., Андреева О.В., Курсакова А.М., Роскова Г.П., Мазурин О.В. Регистрирующая среда для записи трехмерной голограммы и способ ее получения. Заявка на изобретение. А.С.СССР N1575759 от 08.07.88 г.
- [10] Суханов В.И., Хазова М.В., Курсакова А.М., Андреева О.В., Цехомская Т.С., Роскова Г.П. Запись объемных фазовых голограмм в светочувствительных системах с капиллярной структурой. //Письма в ЖТФ, 1988, т.14, вып.12, С.1060-1063.
- [11] Суханов В.И., Хазова М.В., Курсакова А.М., Андреева О.В. Объемные капиллярные регистрирующие среды со скрытым изображением//Опт. и спектр., 1988, Т.65, вып.2, С.474.
- [12] Суханов В.И., Хазова М.В., Курсакова А.М., Андреева О.В., Цехомская Т.С., Роскова Г.П., Соломатин Ю.В. Объемные фазовые голограммы в светочувствительных системах с капиллярной структурой. //В кн.:Оптическая голография с записью в трехмерных средах. Л.:Наука, 1989, С.86-105.
- [13] Жданов С.П. Структура пористых стекол по абсорбционным данным // Труды ГОИ, 1956. т.24. с.86-114.
- [14] Вензель Б.И., Роскова Г.П., Цехомская Т.С. Пористые стекла: процесс образования, структура и некоторые свойства// В кн.: Физикохимия силикатов и оксидов. — СПб.: Наука, 1998, с.199-216.
- [15] Евстапов А.А., Муравьев Д.О., Антропова Т.В., Ястребов С.Г. Изучение оптических свойств двухфазных и микропористых стекол // Оптический журнал, 2001, т.68, №1, с.34-40.
- [16] Обыкновенная И.Е., Веселова Т.В. Способ получения макропористого стекла оптического качества. — Патент RU 2250881 С2, 23.09.2002.
- [17] Алексашкина М.А., Вензель Б.И., Сватовская Л.Г. Пористые стекла как матрица для получения нанокompозитов// Физика и химия стекла, 2005, т.31, №3, с.361-368

- [18] Кучинский С.А., Суханов В.И., Хазова М.В. Принципы формирования голограмм в капиллярных композициях. //Оптика и спектроскопия, 1992, т.72, В.3, С. 196-210.
- [19] Кучинский С.А., Суханов В.И., Хазова М.В., Доценко А.В. Эффективные оптические постоянные пористого стекла// Оптический журнал, т.7-, вып.1, 1991, с.150-154.
- [20] Andreeva O.V. Analysis of Focar-tipe silver halide heterogeneous media.//SPIE,1989, V.1238, P.231-234.
- [21] Суханов В.И. Трехмерные глубокие голограммы и материалы для их записи //Оптич. журн. 1994, №1, С.61-70.
- [22] Суханов В.И., Кучинский С.А., Андреева О.В. Дифракционная эффективность амплитудно-фазовых голограмм на серебросодержащем пористом стекле.//Оптика и спектр. 1996, т.81, вып.5, С.851-855.
- [23] Андреева О.В., Корзинин Ю.Л., Назаров В.Н., Гаврилюк Е.Р., Курсакова А.М. Угловая селективность и фазовая модуляция серебросодержащих пористых голограмм в красной и ИК областях спектра.//Оптика и спектр.,1996,т.81,вып.5,с.856-860.
- [24] Андреева О.В., Корзинин Ю.Л., Назаров В.Н., Гаврилюк Е.Р., Курсакова А.М. Дифракционная эффективность серебросодержащих голограмм на пористых стеклах в красной и ИК областях спектра.//Оптический журнал,1997,т.64,№4, с.142-146.
- [25] Андреева О.В., Деметьев Д.А., Парамонов А.А., Смолович А.М., Серов О.Б., Матвеев Ю.А., Чекалин С.В., Компанец В.О., Финоженкова М.А. Пропускающие голограммы в объемной пористой серебросодержащей среде при регистрации периодическими фемтосекундными импульсами. //Оптический журнал, 2001, т.68, №7, С.73-75.
- [26] Андреева О.В. Объёмные регистрирующие среды для голографии на основе пористого стекла с галоидным серебром и полимера с фенантренхиноном //В сб.: Проблемы когерентной и нелинейной оптики. Изд. СПбГУ ИТМО, 2004 г., С.58-90.
- [27] Андреева О.В., Обыкновенная И.Е., Гаврилюк Е.Р., Парамонов А.А., Кушнаренко А.П. Галогенидосеребряные фотоматериалы на основе пористых стекол.// Оптический журнал, 2005, т.72, №12, с.37-45.
- [28] Андреева О.В., Белоусова И.М., Веселова Т.В., Гавронская Е.А., Григорьев В.А., Обыкновенная И.Е., Скобелев А.Г., Черкасов А.С. Возможность применения насыщенных фуллереном пористых стекол для оптического ограничения лазерного излучения.// Оптический журнал, 2001, т.68, №12, С.20-22.
- [29] Андреева О.В., Белоусова И.М., Беспалов В.Г., Ефимов Ю.Н., Пяйт А.Л., Сизов В.Н., Черкасов А.С., Ютанова Е.Ю. Оптические ограничения в фуллерен-содержащих средах с использованием динамических голограмм. В кн.:Оптические технологии в фундаментальных и прикладных исследованиях. Под ред. В.Н.Васильева. ИТМО, СПб, 2001, с.120-130.
- [30] Андреева О.В., Беспалов В.Г., Пяйт А.Л., Сизов В.Н., Черкасов А.С. Запись динамических голограмм нано- и пикосекундными лазерными импульсами в твердотельных фуллерен-содержащих матрицах. //Оптика и спектроскопия, 2004, т.96, №2, С.181-189.
- [31] Андреева О.В., Белоусова И.М., Беспалов В.Г., Ефимов Ю.Н., Пяйт А.Л., Сизов В.Н., Черкасов А.С., Ютанова Е.Ю. Запись динамических голограмм в толуольных растворах фуллерена C<sub>60</sub>. //Оптический журнал, 2002, т.69, №3, с.43-48.
- [32] Сидоров А.И., Виноградова О.П., Обыкновенная И.Е., Хрущева Т.А. Синтез и оптические свойства наночастиц диоксида ванадия в нанопористых стеклах.//Письма в ЖТФ, т.33, вып.13, 2007, с.85-88.
- [33] Виноградова О.П., Обыкновенная И.Е., Сидоров А.И., Климов В.А., Шадрин Е.Б., Ханин С.Д., Хрущева Т.А. Синтез и свойства нанокристаллов диоксида ванадия в силикатных пористых стеклах.// ФТТ, т.50, вып.4, 2008, с.734-740.
- [34] Сидоров А.И., Виноградова О.П., Хрущева Т.А., Обыкновенная И.Е., Ермолаева Г.Н., Шилов В.Б. Оптические свойства наночастиц диоксида ванадия в нанопористых стеклах // Оптический журнал, т.75, №1, 2008, с.43-46.
- [35] Аракчеев В.Г., Баграташвили В.Н., Валеев А.А., Морозов В.Б., Оленин А.Н., Попов В.К., Тункин В.Г. Уширение колебательных спектров двуокиси углерода при адсорбции и конденсации в нанопорах. Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. №6, 2008, с.20-24.
- [36] Аракчеев В.Г., Баграташвили В.Н., Валеев А.А., Морозов В.Б., Оленин А.Н., Попов В.К., Яковлев Д.В. Спектральные особенности субкритического диоксида углерода в нанопорах// Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика, т.4, №1, 2009, с.57-65.
- [37] Andreeva O.V., Arakcheev V.G., Bagratashvili V.N., Morozov V.B., Popov V.K., Valeev A.A. CARS detection of critical point shift of molecular matter confined in nanopores. Тезисы доклада на конференцию «Lazer Physics Workshop, 2009»
- [38] Burchianti A., Marinelli C., Bogi A., and all. Light-induced atomic desorption from porous silica // Europhys. Lett., 67 (6), 2004, p.983-989.

- [39] Burchianti A., Marinelli C., Bogi A., and all. Light-induced atomic desorption from PDMS films and porous glass: application and fundamental issues // Journal of Physics: Conference Series, 19, 2005, p.78-85 (Conference on Atoms and Molecules near Surfaces)
- [40] Zaboltnov S.V., Fedotov A.V., Konorov S.O., Veselova T.V., Smirnova I.E., Kashkarov P.K., Zhelticov A.M. Effective-medium-controlled third-harmonic generation in lamellar-nonuniform porous glass // Optics Communications, 229, 2004, p.397-402.
- [41] Zaboltnov S.V., Fedotov A.V., Konorov S.O., Veselova T.V., Smirnova I.E., Kashkarov P.K., Zhelticov A.M. Third-Harmonic Generation in Porous Glass // Laser Physics, v.14, No.2, 2004, p.273-277.

## СТРУКТУРА КАРБИНОИДНЫХ НАНОТРУБОК

Е. А. Беленков<sup>1</sup>, И. В. Шахова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Челябинский государственный университет, Челябинск  
belenkov@csu.ru

PACS 61.46.Np, 61.48.De

Выполнен теоретический анализ возможной структуры карбиноидных слоев и нанотрубок. Рассчитана геометрически оптимизированная структура фрагментов слоев, нанотрубок и карбинофуллеренов, состоящих из карбиновых цепочек, соединённых между собой углеродными атомами в состояниях  $sp^2$  гибридизации. Рассчитаны энергетические характеристики карбиноидных наноструктур, установлено, что нанотрубки должны образовываться из карбиноидных слоев, если число карбиновых цепочек в поперечном сечении слоя будет 7 и более.

**Ключевые слова:** карбин, углеродные нанотрубки, фуллерены, компьютерное моделирование, структурообразование.

### 1. Введение

Каркасные углеродные наноструктуры — фуллерены и нанотрубки сформированы из графеновых слоев за счет включения в них топологических дефектов [1–5]. Изгиб графенового слоя при образовании каркасных наноструктур обуславливает переход атомов графенового слоя, находящихся исходно в состоянии  $sp^2$  гибридизации, в промежуточное  $sp^{2+\delta}$  состояние [6, 7]. Модельный анализ показывает, что теоретически возможно получить каркасные углеродные наноструктуры путем сворачивания различных углеродных слоев [8, 9]. Из графеновых слоев получают обычные нанотрубки и фуллерены (рис. 1а), а из графеновых слоев, состоящих из  $sp + sp^2$  гибридизированных атомов — графиновые каркасные наноструктуры (рис. 1б) [10–12]. Теоретически исследованные графиновые нанотрубки и фуллерены состоят из  $sp$  и  $sp^2$  атомов, количество которых сопоставимо. Вопрос о том, возможно ли формирование каркасных наноструктур, состоящих преимущественно из  $sp$  гибридизированных атомов, остается неизученным.

Изучение возможности формирования карбиновых наноструктур важно также с точки зрения описания структуры экспериментально синтезированных углеродных материалов состоящих преимущественно из  $sp$  гибридизированных атомов — так называемых карбиноидов [13]. Из-за присутствия атомов примесей и атомов углерода в состояниях гибридизации, отличных от  $sp$ , карбиноидные материалы не являются карбином в чистом виде. Первая модель карбиноидов была предложена Касаточкиным в 1967 году [14]. Она предполагала гексагонально упакованные параллельные линейные углеродные цепочки, расположенные на расстояниях  $2,97\text{Å}$  и в 1969 году была усовершенствована Сладковым и Кудрявцевым [13, 14]. Позже для лучшего согласования с экспериментальными данными Хейман [15] предложил «петлевою» модель. Бланк с соавторами определили структуру карбина как промежуточную между графитовой и алмазной [16]. Они предположили, что атомы углерода расположены в узлах (001) графитовых плоскостей с удвоенным параметром решётки  $a$  и соединены  $sp^3$  связями. Еще одна структурная модель предполагает, что в карбиноидах линейные  $sp$ -участки чередуются с атомами углерода, находящимися в  $sp^2$  и  $sp^3$  состоянии,  $sp^2$  и  $sp^3$  атомы изгибают цепочки, а оставшиеся свободными связи могут

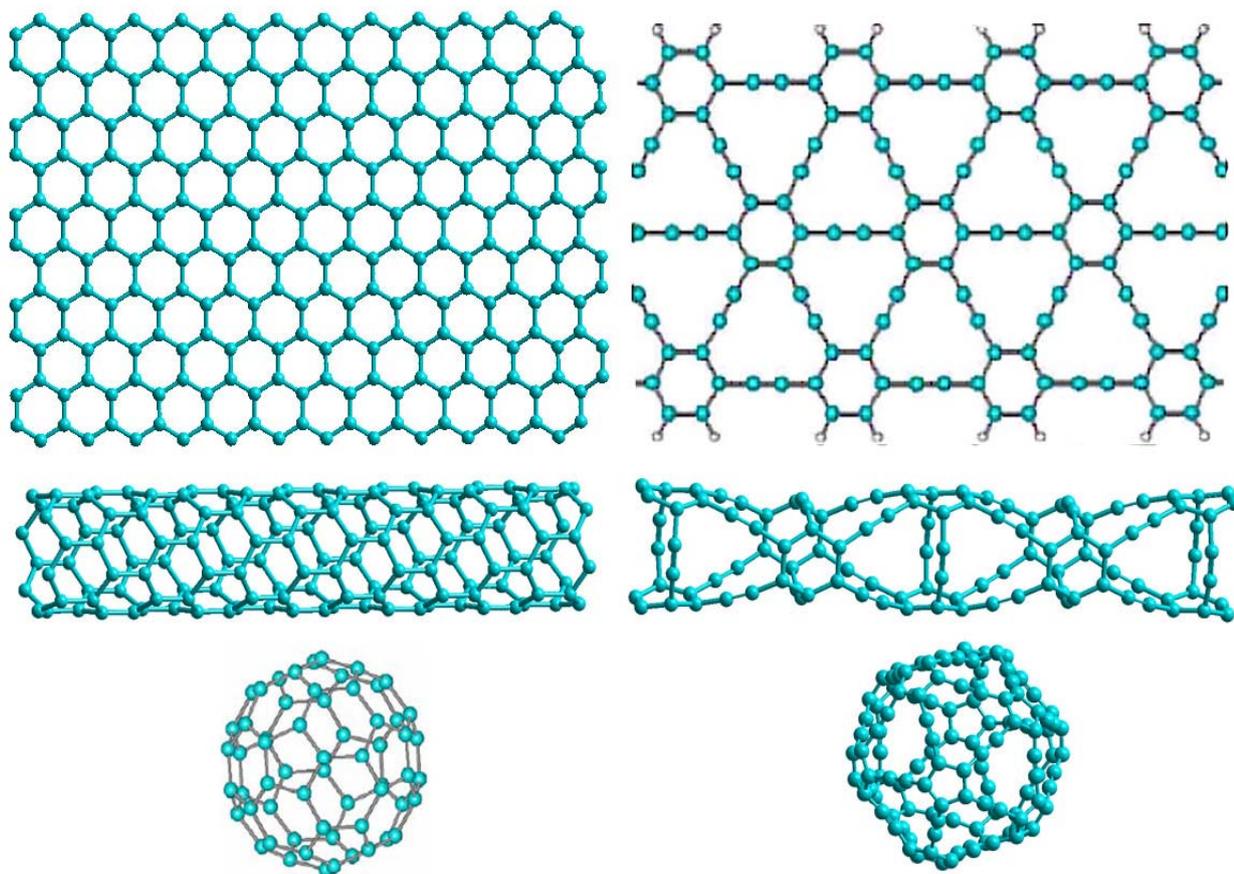


РИС. 1. а) слева — графеновый слой, углеродная нанотрубка, фуллерен;  
б) справа — графитовый слой, графитовая нанотрубка, графитофуллерен

быть использованы для образования межцепочечных связей или для присоединения атомов примесей. Предложенные структурные модели не могут достаточно точно описать реальную структуру карбиноидов. Возможно, это связано с тем, что в карбиноидах имеются не только цепочечные, но и каркасные наноструктуры.

Какова молекулярно-кристаллическая структура таких каркасных материалов из карбиновых цепочек остается не ясным, поэтому в данной работе были проведены модельные исследования структурных соединений карбиновых цепочек в карбиноидные нанотрубки.

## 2. Методика моделирования и анализ возможной структуры карбиноидных слоев и нанотрубок

Для того чтобы было возможно образование каркасных наноструктур необходимы слои, которые могут быть образованы за счет сшивок карбиновых цепочек. Сшивки между цепочками могут образовываться углеродными атомами в состояниях  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридизации. Выполненный ранее анализ возможной структуры таких соединений показал, что углеродные атомы в состоянии  $sp^3$  гибридизации могут встречаться только в карбиновых цепочках полииновой разновидности. Причем слоевые структуры на основе таких соединений сформироваться не могут [17]. Углеродные атомы в состоянии  $sp^2$  гибридизации могут встречаться как в полииновых, так и поликумуленовых цепочках. На основе сшивки карбиновых цепочек  $sp^2$  атомами возможно образование слоевых структур, сворачивание которых может привести к формированию карбиноидных нанотрубок [17].

Карбиноидные нанотрубки могут состоять из карбиновых цепочек полииновой или поликумуленовой разновидности, и это необходимо учитывать при их обозначении —  $Pi$  (полииновая) или  $Pk$  (поликумуленовая). Следующим параметром, который может отличать одну карбиноидную нанотрубку от другой, является число карбиновых цепочек в сечении нанотрубки, эта характеристика отображается в обозначениях нанотрубок в виде соответствующего индекса  $k$  (например,  $Pi_k$ ). Еще одной структурной характеристикой различных трубок является то, как располагаются шивки из  $sp^2$  атомов. Возможны три основных случая расположения шивок: (а)  $sp^2$  атомы, сшивающие карбиновые цепочки, не образуют бензольных колец, (б)  $sp^2$  атомы образуют отдельные гексагоны, (в)  $sp^2$  шивки образуют фрагменты обычных углеродных нанотрубок из нескольких гексагонов (рис. 2а,б,в). В зависимости от этого в обозначениях нанотрубок через запятую после числа цепочек ставится соответствующий индекс  $a$ ,  $b$  или  $c$ .

Таким образом, трубка из шести карбиновых цепочек поликумуленового типа, соединённых гексагонами, будет обозначаться как  $Pk_{6,b}$ ; трубка из девяти полииновых цепочек на основе фрагмента обычной нанотрубки —  $Pi_{9,c}$ .

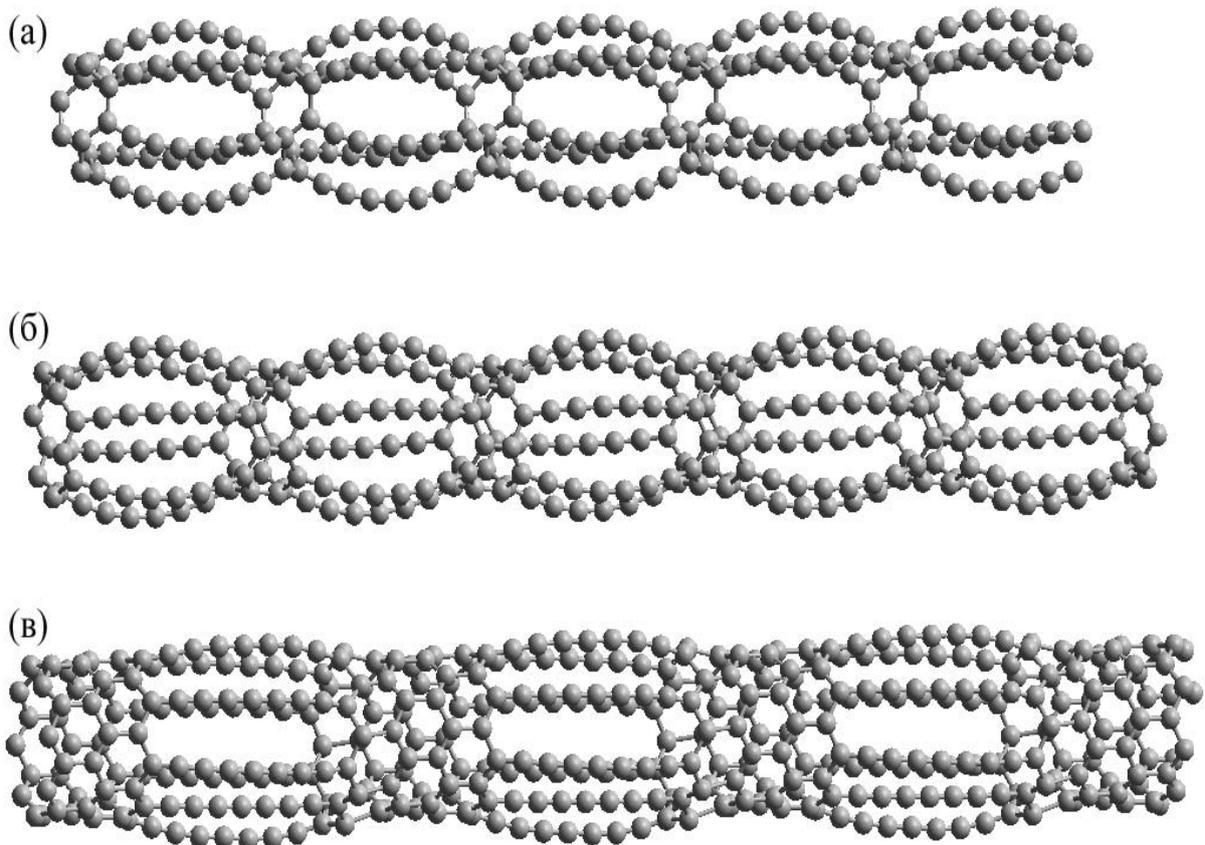


Рис. 2. Карбиноидные нанотрубки, полученные сворачиванием и сшивкой карбиноидных слоев без гексагонов (а) и с гексагонами, образующими в составе карбиноидной нанотрубки фрагменты обычной углеродной нанотрубки различной длины (б, в)

Расчет геометрически оптимизированной структуры карбиноидных слоев, фуллеренов и нанотрубок из них был выполнен методом молекулярной механики *ММ+*, энергетические характеристики вычисляли полуэмпирическим квантово-механическим методом *PM3*. Из длинных карбиноидных нанотрубок и карбиноидных слоев вырезали фрагменты, являвшиеся элементарными ячейками. В выбранных фрагментах оборванные углерод-углеродные связи на концах структуры компенсировались атомами кислорода. При расчете энергий элементарных ячеек карбиноидных структур из полной энергии кластеров вычиталась энергия кислород-углеродных связей.

### 3. Результаты исследования

На первом этапе была рассчитана геометрически оптимизированная структура карбиноидных слоев, состоящих из карбиновых цепочек, сшитых  $sp^2$  гибридизированными атомами углерода. Установлено, что карбиноидные слои могут быть двух основных разновидностей: слои, в которых  $sp^2$  гибридизированные атомы образуют гексагоны (рис. 3а,в) и слои, где  $sp^2$  атомы не образуют гексагонов (рис. 3б,г). Причем каждая из слоевых разновидностей может иметь как периодически упорядоченную (рис. 3а,б), так и не упорядоченную структуру (рис. 3в,г). Возможно также существование карбиноидных слоев со смешанной структурой (рис. 3г).

На втором этапе получали карбиноидные нанотрубки путем сворачивания карбиноидных слоев ограниченного поперечного размера и сшивки их в каркасные трубчатые структуры при помощи углеродных атомов в состоянии  $sp^2$  гибридизации.

Особенность структуры таких нанотрубок — переменный диаметр, достигающий минимального значения в месте сшивок и увеличивающийся там, где сшивок нет.

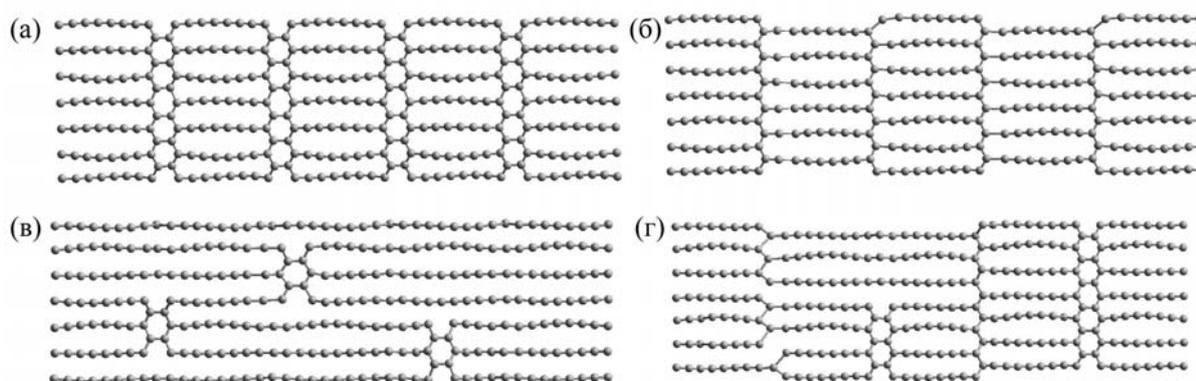


РИС. 3. Карбиноидные слои на основе поликумуленовых цепочек, сшитых а) гексагонами, образованными  $sp^2$  атомами; б) зигзагообразными связями; в) неупорядоченными гексагонами и г) неупорядоченными смешанными связями

Длина карбиновых цепочек в карбиноидных нанотрубках может быть различной (рис. 4). Чем длиннее карбиновые цепочки, тем меньше в трубке углеродных атомов в состоянии  $sp^2$  (если структура сшивок в трубках одинаковая). Кроме того, в трубках с более длинными цепочками наблюдается их меньший изгиб.

Карбиноидные нанотрубки могут быть различного диаметра в зависимости от ширины сворачиваемого карбиноидного слоя или от количества карбиновых цепочек в поперечном сечении нанотрубки (рис. 5).

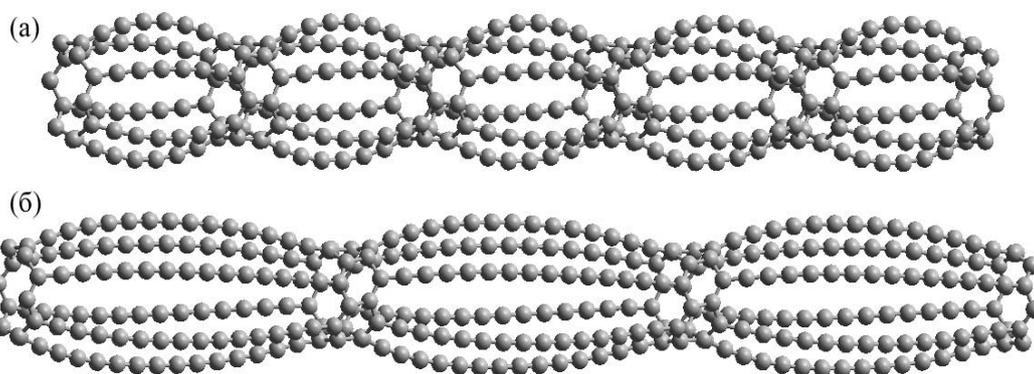


РИС. 4. Карбиноидные нанотрубки, полученные за счёт сшивки гексагонами карбиновых цепочек из 5 атомов (а) и из 14 атомов (б)

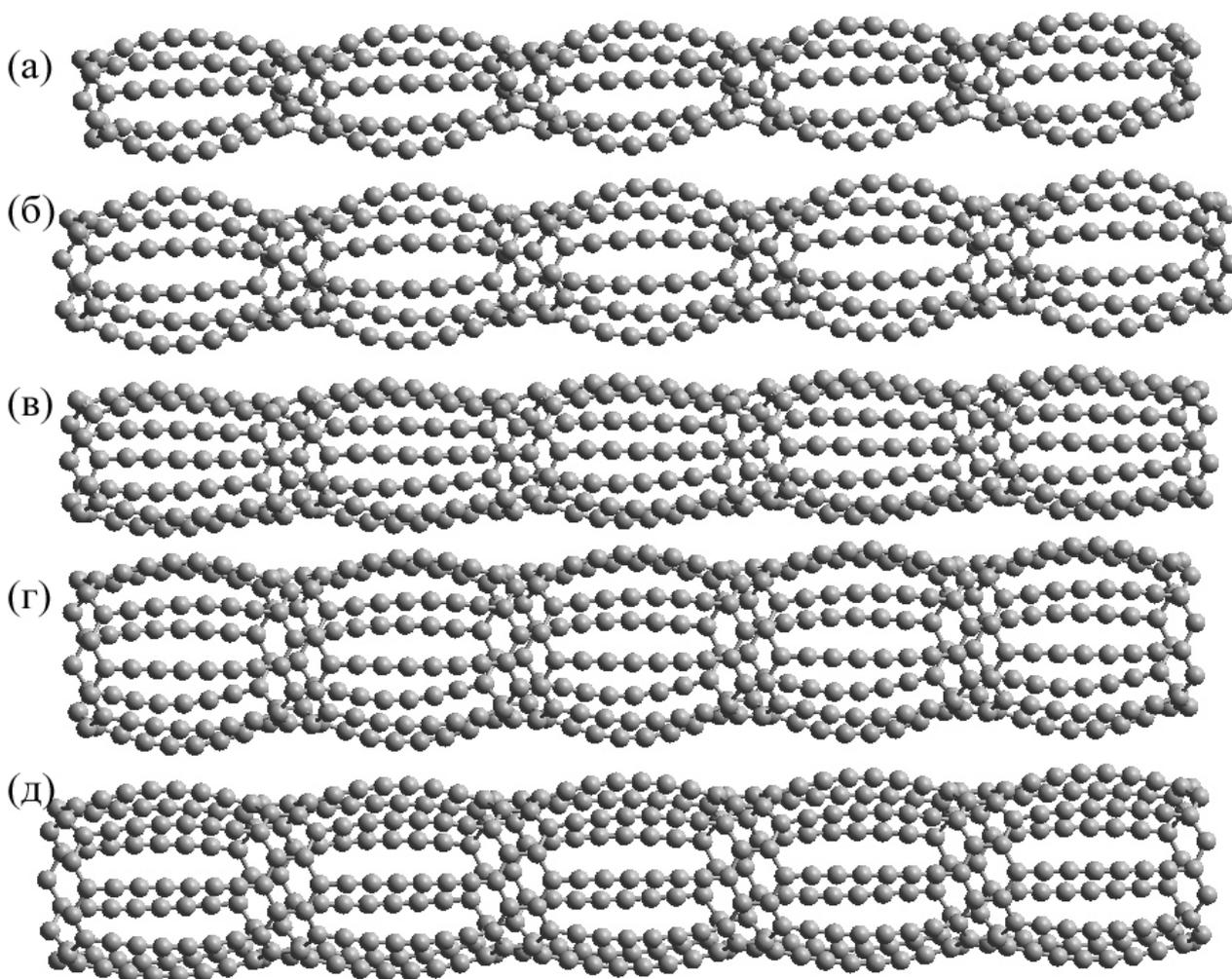


РИС. 5. Карбиноидные нанотрубки различного диаметра (содержащие от 5 (а) до 9 (д) цепочек в поперечном сечении трубки), полученные за счёт сшивки карбиновых цепочек гексагонами из  $sp^2$  гибридизованными атомами.

Анализ возможности формирования карбиноидных нанотрубок был выполнен в результате расчета полной энергии связей элементарных ячеек карбиноидных слоев и карбиноидных нанотрубок, полученных из этих слоев. Установлено, что энергия трубок, в состав которых входит 6 и меньше карбиновых цепочек, больше, чем энергия развёрнутого листа, из которого данные трубки получены (таблица 1). В этом случае развёрнутый лист энергетически более выгоден, чем карбиновая нанотрубка. Начиная с трубок, в поперечном сечении которых содержится 7 и более карбиновых цепочек, более энергетически выгодными становятся свёрнутые трубки, по сравнению с карбиноидными слоями, т.е. энергия листа становится больше, чем энергия трубки (таблица 1). Аналогичная зависимость наблюдается и в обычных углеродных нанотрубках [18].

| УНТ        | Минимальный диаметр трубки, Å | Энергия связей фрагмента трубки, ккал/моль | Энергия связей фрагмента слоя, ккал/моль |
|------------|-------------------------------|--|--|
| $Pk_{5,b}$ | 4,04                          | -8548,24                                   | <b>-8622,20</b>                          |
| $Pk_{6,b}$ | 5,03                          | -10914,77                                  | <b>-11709,50</b>                         |
| $Pk_{7,b}$ | 5,58                          | <b>-12147,77</b>                           | -12097,78                                |
| $Pk_{8,b}$ | 6,50                          | <b>-14206,58</b>                           | -13830,17                                |
| $Pk_{9,b}$ | 7,68                          | <b>-15951,39</b>                           | -15521,18                                |

ТАБЛИЦА 1. Энергетические характеристики карбиноидных нанотрубок и карбиноидных слоев, из которых они получались, вычисленные методом РМЗ (минимальные значения энергий выделены жирным шрифтом)

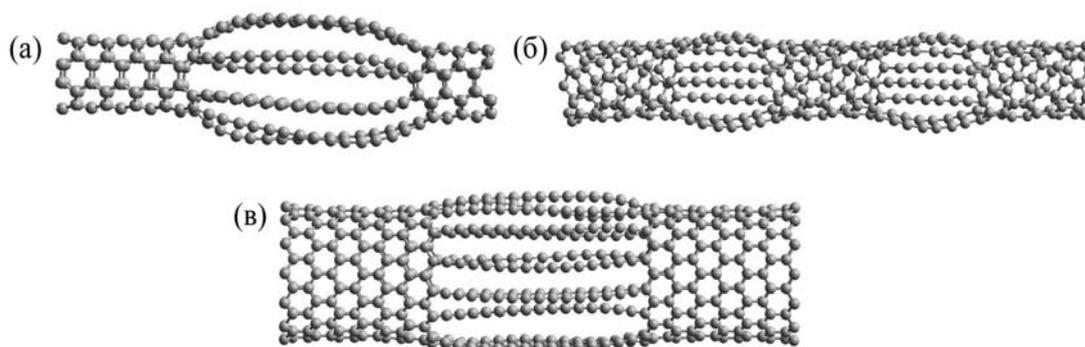


Рис. 6. Карбиноидные нанотрубки на основе (а) креслообразных, (б) хиральных, (в) зигзагообразных углеродных нанотрубок

Карбиноидные нанотрубки могут быть построены на основе креслообразных (рис. 6,а), зигзагообразных (рис. 6,в) и хиральных углеродных нанотрубок (рис. 6,б) различного диаметра.

Однослойные карбиноидные нанотрубки различных диаметров, содержащие гексагоны, могут соединяться между собой за счет замены гексагонов пентагонами в месте соединения (рис. 7).

Кроме однослойных карбиноидных нанотрубок могут существовать многослойные карбиноидные нанотрубки (рис. 8). Такие трубки получают в результате вложения трубок меньшего диаметра в трубки большего подобно структуре матрицы. Длина фрагментов

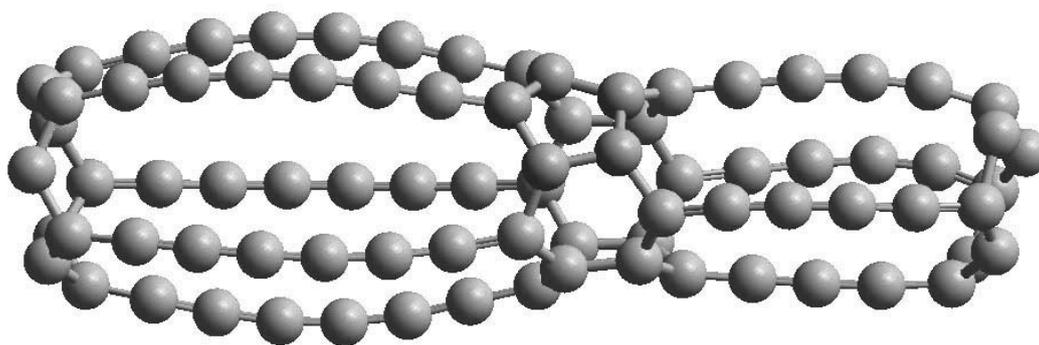


Рис. 7. Переход карбиноидной нанотрубки  $Pk_{5,b}$  в  $Pk_{4,b}$  за счёт замены гексагона пентагоном

карбиновых цепочек, образующих вложенные трубки, должна быть одинаковой. Расстояния между стенками вложенных трубок должны быть порядка 3.35–3.44 Å. Такие значения межтрубочных расстояний могут наблюдаться для карбиноидных нанотрубок на основе полииновых цепочек, соединённых гексагонами, если разница в количестве цепочек в поперечном сечении внутренней и внешней нанотрубки будет равна девяти.

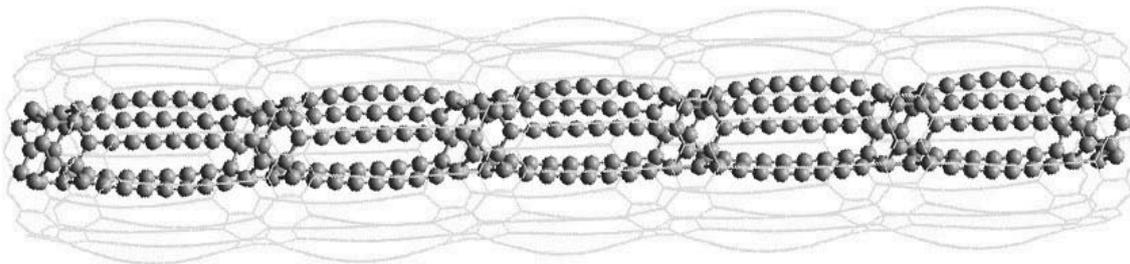


Рис. 8. Многослойная карбиноидная нанотрубка, состоящая из трубок  $Pk_{5,b}$  и  $Pk_{14,b}$

В результате сшивки карбиновых цепочек углеродными атомами в состоянии  $sp^2$  гибридизации могут также образовываться карбинофуллерены. Пример простейшего карбинофуллерена состоящего из 6 карбиновых цепочек (30  $sp$  атомов) сшитых парой гексагонов из 12  $sp^2$  атомов приведен на рис. 9. На основе однослойных карбиноидных нанотрубок могут формироваться жгуты с гексагональной структурой.

#### 4. Заключение

Таким образом, в результате выполненных исследований установлена возможность существования карбиноидных нанотрубок различных типов — с периодической или непериодической структурой, содержащих или не содержащих гексагоны, на основе полииновых и/или поликумуленовых цепочек, многослойных или однослойных трубок различного диаметра и длины, на основе креслообразных, зигзагообразных и хиральных фрагментов углеродных нанотрубок, а также карбинофуллеренов. Предложен способ описания карбиноидных нанотрубок. Рассчитана геометрически оптимизированная структура фрагментов карбиноидных наноструктур, вычислены энергетические характеристики нанотрубок и соответствующих им карбиноидных слоев. Установлено, что трубки из карбиновых цепочек, содержащих в поперечном сечении 7 и более цепочек, энергетически выгоднее, чем карбиноидные листы такого же размера, из которых эти трубки были получены. Именно такие

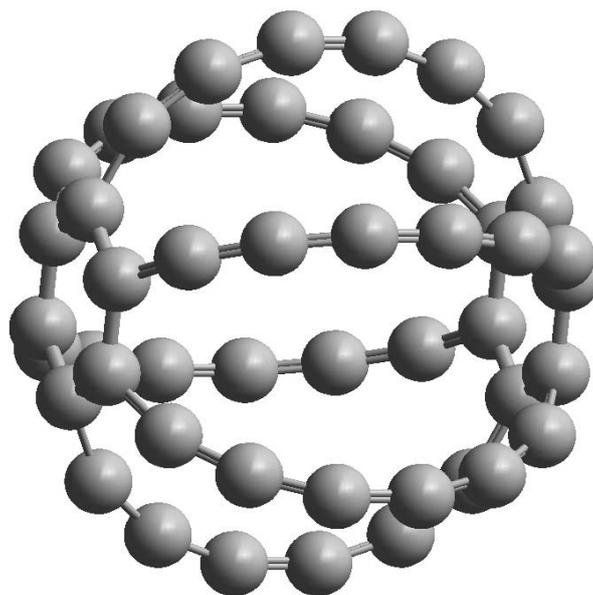


РИС. 9. Карбинофуллерен, состоящий из карбиновых цепочек поликумуленовой разновидности, сшитых  $sp^2$  гибридизированными атомами, образующими пару гексагонов

карбиноидные нанотрубки должны устойчиво существовать и могут быть экспериментально синтезированы. Возможный экспериментальный способ синтеза карбиноидных нанотрубок – образование их при карбонизации полимерных молекул, имеющих углеродный каркас, близкий по структуре к карбиновым цепочкам.

## Литература

- [1] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C, Curl R.F., Smalley R.E. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. Nature, 1985, № 318, 162-163.
- [2] Крото Г. Симметрия, космос, звезды и C<sub>60</sub>. УФН, 1998, Т.168, №3, 343-358.
- [3] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 1991, V.354 (6348), 56–64.
- [4] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R. Carbon fibers bases on C<sub>60</sub> and their symmetry. Phys. Rev B, 1992, 45, 6234.
- [5] Беленков Е.А., Зинатулина Ю.А. Топологические дефекты графеновых слоев. Вестник ЧелГУ. Физика, 2008, №3, 32-38.
- [6] Heimann R.B., Evsyukov S.E., Koga Y. Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. Carbon, 1997, V. 35, 1654-1658.
- [7] Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. Екатеринбург: УрО РАН, 2008, 169 с.
- [8] Vaughman R.H., Eckhard H., Kertesz M. Structure and property predictions for new planar form of carbon: Layered phases containing  $sp^2$  and  $sp$  atoms. J. Chem. Phys, 1987, V. 87, 6687.
- [9] Беленков Е.А. Анализ возможной структуры новых каркасных форм углерода. Часть 1. Структура графанофуллеренов. Известия Челябинского Научного Центра, 2002, №1, 12-16.
- [10] Беленков Е.А. Анализ возможной структуры новых каркасных форм углерода. Часть 2. Структура графеновых нанотрубок. Известия Челябинского Научного Центра, 2002, №1, 17-21.
- [11] Coluci V.R., Braga S.F., Legoas S. B. et al . Families of carbon nanotubes: Graphyne-based nanotubes, Phys. Rev. B, 2003, V. 68, 035430.
- [12] Enyashin A.N., Sofronov A.A., Makurin Yu.N., Ivanovskii A.L. Mol. Struct (Theochem), 2004, V. 684, 29.
- [13] Luo, W., Windl W. First principles study of the structure and stability of carbines. Carbon, 2009, Vol. 47, 367-383.

- [14] Kasatochkin V.I., Korshak V.V., Kudryavtsev Yu.P., Sladkov A.M., Sterenberg I.E. On crystalline-structure of carbine. *Carbon*, 1973, Vol. 11, 70-72 .
- [15] Heimann R.B., Kleiman J., Salansky N.M. A unified structural approach to linear carbon polytypes. *Nature*, 1983, Vol. 306(5939), 164–167.
- [16] Blank V.D., Kulnitskiy B.A., Tatyaniin Y.V., Zhigalina O.M. A new phase of carbon. *Carbon*, 1999, Vol. 37(4), 549-554.
- [17] Шахова И.В., Беленков Е.А. Модельное исследование структуры карбиноидных материалов. *Вестник ЧелГУ*, 2010, 13-24.
- [18] Harris P. J. F. *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the 21st Century*. N. Y., 1999, 296 p.

УДК 541.16

## НАНОТУБУЛЯРНЫЕ КОМПОЗИТЫ: МОДЕЛИРОВАНИЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЗАПОЛНЕНИЯ НАНОТРУБОК ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА МОЛЕКУЛАМИ $TiCl_4$

А. Н. Еняшин<sup>1</sup>, А. Л. Ивановский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твёрдого тела Уральского Отделения РАН, Екатеринбург  
enyashin@ihim.uran.ru, ivanovskii@ihim.uran.ru

Представлены результаты молекулярно-динамического моделирования процесса капиллярного заполнения нанотрубок дисульфида молибдена  $MoS_2$  молекулами тетрахлорида титана  $TiCl_4$  с образованием нанотубулярного композита  $TiCl_4/MoS_2$ .

**Ключевые слова:** нанотубулярные композиты, капиллярное заполнение трубок, моделирование.

### 1. Введение

Термин «нанотубулярные композиты» (НТК) используется для обозначения очень широкой группы достаточно разнородных наноматериалов, в состав которых входят нанотрубки. Так, к простейшим НТК можно отнести квазиодномерные (1D) структуры — т.н. функционализированные нанотрубки (НТ). К таковым причисляют собственно нанотрубки, покрытые слоем (слоями) инородных веществ или соединений — т.н. экзэдрально функционализированные НТ. Другой тип НТК представляют интекалированные (эндэдрально функционализированные) НТ. К этим НТК относят также «гибридные» трубчатые структуры, представляющие собой систему разнородных НТ, вложенных друг в друга, а также материалы, содержащие интеркалянты в промежутках между отдельными трубками в их «связках» и (или) между стенками многослойных трубок. Известен также большой класс НТК — материалов, где неорганические трубки помещены в какую-либо среду в качестве наполнителя, и т.д. Примеры этих (и подобных НТК) обсуждаются, например, в работах [1-5].

Углеродные нанотрубки (УНТ) привлекают большое внимание исследователей, благодаря уникальному набору электронных, механических и термических свойств, перспективных для создания на их основе различных элементов микро- и нанoeлектроники, а также прочных композитных материалов [6]. Одним из первых возможных практических применений УНТ рассматривалось их использование в качестве нанокапилляров («нанопипеток») и наноконтейнеров для разных газов и жидкостей [7]. Эта идея впервые была реализована на примере капиллярного заполнения полости УНТ легкоплавкими висмутом и пентоксидом ванадия [2,8-10]. Кислые растворы нитратов или хлоридов также могут быть внедрены в полость УНТ [11,12], и их последующая кальцинация на воздухе позволяет синтезировать оксидные наночастицы и нановолокна внутри УНТ, которые затем могут быть восстановлены до металлических частиц [2,13].

Аналогичным способом — капиллярным внедрением и медленным охлаждением в полости УНТ — достигнут значительный прогресс в создании нановолокон галогенидов металлов — например,  $KI$  [14],  $AgCl_{1-x}I_x$  [15],  $CuI$  [16] или  $PbI_2$  [17]. Во многих случаях эти соединения кристаллизуются с необычным для них координационным окружением ионов

(например,  $BaI_2$  [18],  $ErCl_3$  [19]) или даже с иной стехиометрией ( $LaI_2$  [20]), что может обусловить появление интересных электронных, люминесцентных и магнитных свойств.

Неуглеродные аналоги нанотрубок – неорганические нанотрубки на основе слоистых сульфидов  $d$  металлов ( $WS_2$ ,  $MoS_2$  и др.) были открыты всего год спустя после углеродных НТ [21,22]. Несмотря на то, что работы по изучению капиллярных свойств сульфидных нанотрубок начались сравнительно недавно, обнаружилось, что их заполнение может быть отличным от заполнения УНТ [23,24]. Благодаря более высоким энергиям свёртки, диаметр сульфидных нанотрубок на порядок превышает диаметры УНТ [25], и это, в свою очередь, позволяет получать не только нановолокна, но и нанотрубки на основе других соединений, используя в качестве темплата внутреннюю поверхность сульфидной нанотрубки. Например, капиллярным наполнением и последующим охлаждением расплавов иодидов  $PbI_2$ ,  $BiI_3$ ,  $SbI_3$  внутри нанотрубок  $WS_2$  были синтезированы композитные наноструктуры: нанотрубки слоистых иодидов внутри нанотрубок  $WS_2$  ( $PbI_2@WS_2$ ,  $BiI_3@WS_2$ ,  $SbI_3@WS_2$ ). Это открывает возможности для масштабного синтеза нанотрубок на основе широкого класса слоистых галогенидов. Отметим, что ранее эти НТ были получены лишь в крайне ограниченном количестве в продуктах лазерной, солнечной или электронной абляции - в виде смеси наночастиц разной морфологии (нанотрубок, фуллеренов, наноплёнок и нанокристаллитов) [26-30]. Кроме того, большинство галогенидов являются весьма чувствительными к составу атмосферы (например, влажности), и поэтому дополнительным преимуществом получения галогенидных нанотрубок методом капиллярного заполнения является тот факт, что сульфидные нанотрубки будут играть роль «саркофагов», поскольку являются весьма инертными в воздействиях окружающей среды и радиационных излучений.

Капиллярное заполнение сульфидных нанотрубок галогенидами может быть использовано и для получения более сложных наноструктур сульфидов - например, композитных нанотрубок по типу  $M'S_2@M»S_2$ . Так, заполнением нанотрубок  $WS_2$  в молекулярным хлоридом  $MoCl_5$  с последующим гидролизом  $MoCl_5$  и восстановлением образующегося  $MoO_2$ , удалось синтезировать коаксиальные нанотрубки с чередующимися фазами  $WS_2$  и  $MoS_2$ , где нанотрубки  $MoS_2$  располагались либо внутри ( $MoS_2@WS_2$ ), либо по обеим сторонам нанотрубок  $WS_2$  ( $MoS_2@WS_2@MoS_2$ ). Очевидно, этот метод может быть перспективным для получения других сульфидных гетероструктур с использованием молекулярных хлоридов  $TiCl_4$ ,  $VCl_4$ ,  $SnCl_4$  и др.

В данной работе с использованием молекулярно-динамического моделирования нами изучается капиллярное заполнение сульфидных нанотрубок  $MoS_2$  молекулярным соединением - хлоридом  $TiCl_4$ , и проводится сравнение этого процесса с изучавшимся ранее процессом капиллярного заполнения нанотрубок  $MoS_2$  ионным расплавом [24].

## 2. Модели и метод расчетов

В качестве моделей для изучения капиллярного внедрения жидкого хлорида титана внутрь сульфидных нанотрубок нами были выбраны фрагменты нанотрубок (21,21)  $MoS_2$  и (28,28)  $MoS_2$ , состоящих из 40 элементарных ячеек, которые конструировались согласно методологии, изложенной ранее [24,25]. Длина фрагментов сульфидных нанотрубок составила 126.4 Å, их внутренние радиусы - 16.71 и 24.5 Å, соответственно. Жидкость  $TiCl_4$  моделировалась каплей, состоящей из 810 молекул. Таким образом, наше теоретическое описание капиллярного наполнения не подразумевало рассмотрение потока жидкости внутри нанотрубки, и основное внимание уделялось заполнению нанотрубок конечным количеством жидкости.

Для молекулярно-динамического моделирования использован эффективный парный потенциал типа «6-12»:

$$V_{ij} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6}, \tag{1}$$

где  $A_{ij}$  и  $B_{ij}$  — параметры взаимодействия молекул  $TiCl_4$  с атомами молибдена или серы, находящихся на расстоянии  $r_{ij}$  и составляющих стенку нанотрубок, и моделирующие близкодествующие силы (отталкивание ядер, электронных оболочек, Ван-дер-Ваальсовские силы). Эта форма потенциала успешно применена для моделирования капиллярного наполнения УНТ расплавами металлов [31,32], а с учётом кулоновского взаимодействия ионов широко используется для моделирования устойчивости и свойств многих ионных соединений в кристаллическом и наноструктурированном состояниях, в том числе, для изучения образования нановолокон KI, KBr, AgI внутри УНТ [33-35] и заполнения нанотрубок  $MoS_2$  ионным расплавом  $PbI_2$  [24].

При расчетах использовались параметры межмолекулярного взаимодействия, которые позволяют моделировать эмпирические уравнения состояния жидкости  $TiCl_4$ , а также адсорбционные свойства наночастиц слоистого  $MoS_2$  [36,37]. Дополнительные параметры парных взаимодействий (между молекулами  $TiCl_4$  и атомами серы и молибдена) были найдены с помощью правил смешения Лорентца-Бертло. Все использованные в уравнении (1) параметры приведены в табл. 1.

|          | $A \cdot 10^{-6}$ | $B \cdot 10^{-3}$ |
|----------|-------------------|-------------------|
| Mo       | 4.61              | 0.415             |
| S        | 29.54             | 1.564             |
| $TiCl_4$ | 1235.00           | 13.336            |

ТАБЛИЦА 1. Параметры парных взаимодействий  $A$  и  $B$ , использованных в уравнении (1) для молекулярно-динамического моделирования капиллярного заполнения нанотрубок  $MoS_2$  жидким  $TiCl_4$

Проникновение капли  $TiCl_4$  в трубки рассматривалась с использованием метода молекулярной динамики (МД) NVT ансамбля при температуре  $T = 300$  К и в течение 1 нс с временным шагом 5 фс. Во время процесса МД координаты атомов для нанотрубок были зафиксированы, то есть нанотрубки рассматривались жёсткими цилиндрами.

### 3. Обсуждение результатов

Визуальная картина процесса проникновения капли  $TiCl_4$  в полость сульфидной нанотрубки имеет одинаковый характер для обеих рассматривавшихся нанотрубок  $MoS_2$  и изображена на Рис. 1 для (28,28) $MoS_2$ . На начальном этапе наблюдается быстрая адсорбция молекул  $TiCl_4$  на краях внутренней и внешней поверхности нанотрубки. Далее происходит преимущественное заполнение полости нанотрубки жидкостью, причём наиболее быстро она распространяется вблизи стенок нанотрубки — образуется вогнутый мениск. Затем наблюдается более медленная диффузия молекул во внутренний канал жидкого  $TiCl_4$ , адсорбированного на внутренней стенке нанотрубки.

В целом, заполнение полости рассматриваемых нанотрубок молекулами  $TiCl_4$  происходит за период порядка 0.5 нс, что значительно быстрее, чем заполнение нанотрубки  $MoS_2$  ионным  $PbI_2$ , в случае которого капля расплава с меньшими в три раза размерами полностью размещалась в полости нанотрубки за время порядка 1 нс [24].

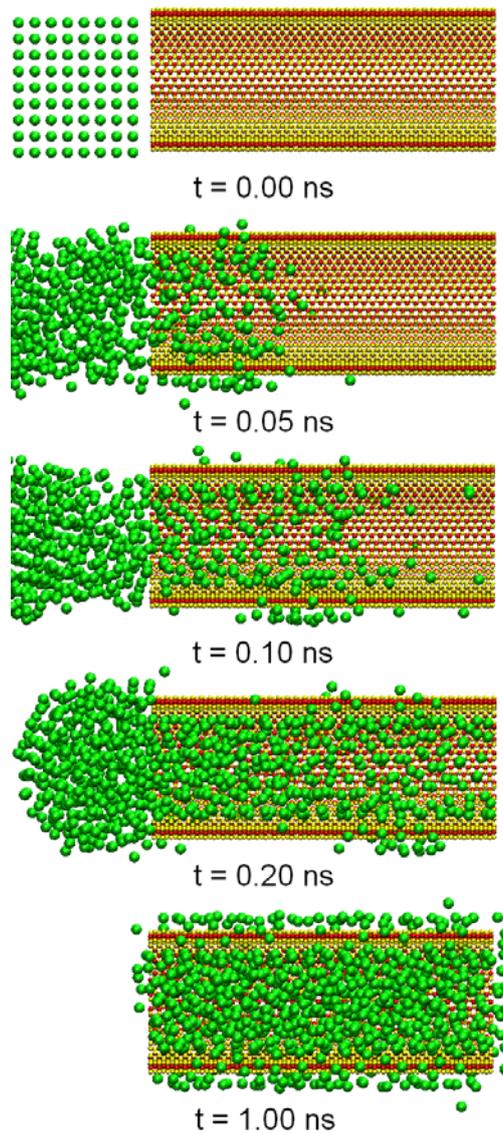


РИС. 1. Стадии процесса заполнения (28,28)  $\text{MoS}_2$  нанотрубки каплями тетрахлорида титана в разные моменты времени по данным молекулярно-динамических расчетов

Такое быстрое движение молекулярной жидкости  $\text{TiCl}_4$  внутри нанотубулярного канала можно объяснить слабыми энергиями взаимодействия между молекулами и стенкой нанотрубки, а также между самими молекулами, которые фактически описывается исключительно с привлечением дисперсионных взаимодействий. Очевидно, что более сильные электростатические взаимодействия как между ионами в расплавах солей, таких как  $\text{PbI}_2$ , должны затрудняют и обуславливают более слабый дрейф ионов (и всего расплава в целом) внутрь нанотрубок.

Рассматривая процесс заполнения нанотрубок жидким  $\text{TiCl}_4$ , стоит обратить внимание на изменение состояния жидкости внутри нанотрубок по сравнению с её состоянием в виде свободной капли. Анализ функций распределения  $g_{ij}(r)$  для межмолекулярных расстояний  $\text{TiCl}_4\text{TiCl}_4$  свидетельствует, что тетрахлорид титана при заданных условиях действительно является жидкостью, как в свободном состоянии, так и внутри нанотрубок, см.

рис. 2. Причём, между профилями функций  $g_{ij}(r)$  для всех трёх рассмотренных случаев не наблюдается какой-либо существенной разницы как в форме и интенсивности состояний, так и в расположении пиков. Наиболее ярко выраженными пиками являются пики при 7.2 и 14 Å, соответствующие радиусам первой и второй координационных сфер молекул.

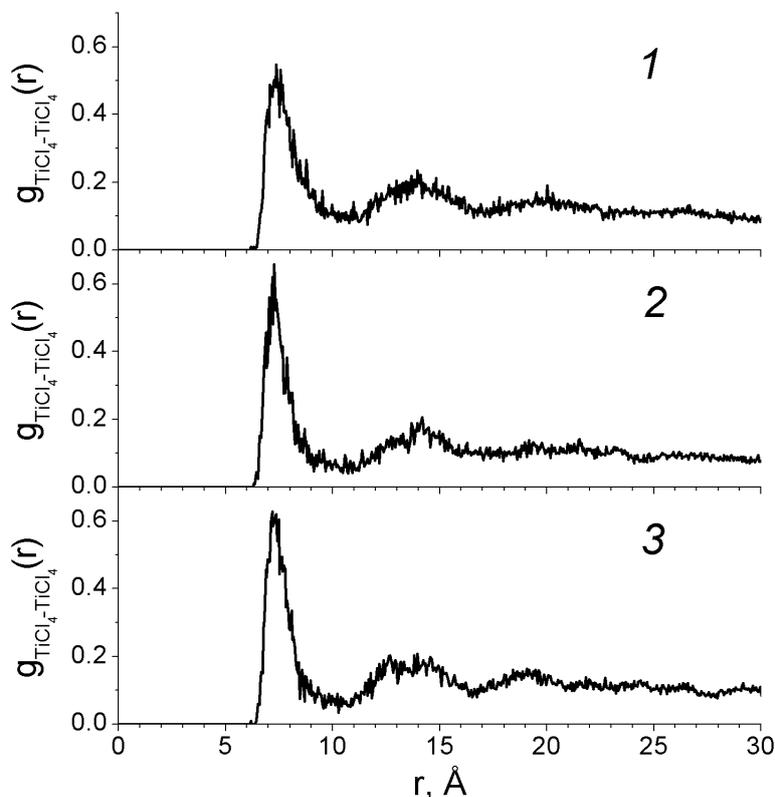


Рис. 2. Функции распределения для молекул тетрахлорида титана спустя 1 нс в свободной капле  $\text{TiCl}_4$  (1), капле  $\text{TiCl}_4$  внутри (21,21)  $\text{MoS}_2$  (2) и (28,28)  $\text{MoS}_2$  (3) нанотрубок

Несмотря на жидкое состояние  $\text{TiCl}_4$  внутри полости сульфидных нанотрубок, более детальный анализ функций распределения показывает, что жидкость становится более структурированной в радиальном направлении и приобретает «оболочечную» структуру: наблюдаются области с повышенной концентрацией частиц. На Рис. 3 изображен ряд профилей радиальных функций распределения (число молекул  $\langle N \rangle$   $\text{TiCl}_4$ , находящихся на соответствующем расстоянии от оси нанотрубки) в зависимости от времени. Видно, что «оболочечная» структура жидкости возникает уже на первых этапах пенетрации и становится всё более выраженной с течением времени — в случае (21,21) и (28,28)  $\text{MoS}_2$  нанотрубок образуются соответственно 2 и 3 оболочки из молекул  $\text{TiCl}_4$ , рис. 3.

Хотя нами рассматривается наполнение нанотрубок каплей конечного размера, представляется полезным проанализировать применимость макроскопических уравнений, описывающих движение потока жидкости в капилляре. В настоящее время известно несколько типов для режима потока. Классическое уравнение ЛукасаУошборна для течения капиллярного потока, которое было выведено для несжимаемой ньютоновской жидкости внутри цилиндрического капилляра, связывает высоту столбика наполняющей капилляр жидкости  $h$  (длину проникновения) с течением времени  $t$  как  $h \sim \sqrt{t}$  [38]. Однако, позднее были обнаружены зависимости типа  $h \sim t^2$  или  $h \sim t$ , когда жидкость ускоряется капиллярными

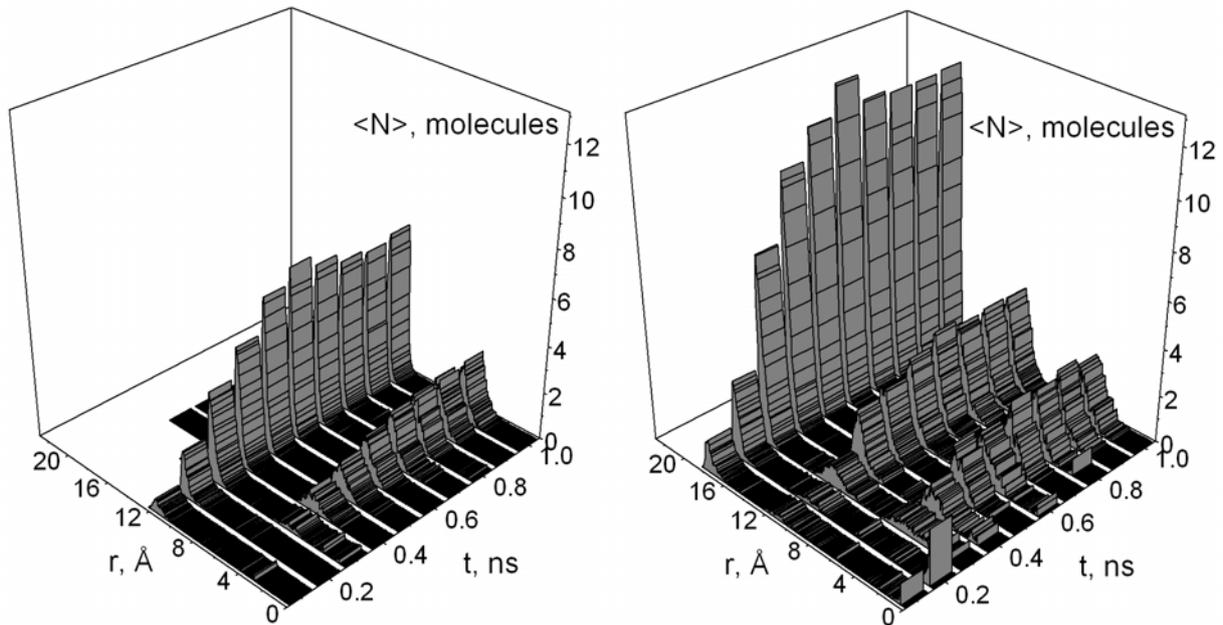


Рис. 3. Радиальное распределение числа молекул  $\langle N \rangle$  в зависимости от времени  $t$  для капли жидкого  $\text{TiCl}_4$ , наполняющей (21,21)  $\text{MoS}_2$  (слева) и (28,28)  $\text{MoS}_2$  (справа) нанотрубки

силами и необходим учёт инерционных эффектов [39,40]. Недавнее изучение проникновения ионного расплава  $\text{PbI}_2$  внутрь углеродных и бор-азотных нанотрубок показало, что зависимость длины проникновения от времени, которое может быть также выражено через число частиц  $\langle N \rangle$ , зашедших в полость нанотрубки, описывается смешанной функцией типа:

$$\langle N \rangle = \frac{at^2}{b + t^{3/2}}, \quad (2)$$

которая ведёт себя на начальном этапе времени как пропорциональная  $t^2$ , а с течением времени становится пропорциональна  $\sqrt{t}$  ( $a$  и  $b$  - постоянные) [24]. При этом было также установлено, что для описания движения того же ионного расплава внутри сульфидной  $\text{MoS}_2$  нанотрубки достаточно воспользоваться классической зависимостью  $\langle N \rangle = a\sqrt{t}$ , что возможно получить из уравнении (2) при  $b = 0$ .

Проведённый нами анализ радиальных функций распределения в зависимости от времени, Рис. 3, показывает, что кинетика проникновения  $\text{TiCl}_4$  внутрь нанотрубок  $\text{MoS}_2$  может описываться индивидуально для каждой образующейся «оболочки» и носить смешанный характер, который будет зависеть от радиуса нанотрубок. В случае малой нанотрубки (14,14) движение жидкости описывается для каждой оболочки с помощью уравнения (2) (табл. 2). Согласно постоянным  $b$ , которые отличны от нуля, начало проникновения в данном случае требует некоторого индукционного времени. При этом, в полном согласии с визуальной картиной вхождения жидкости в полость нанотрубки, требуется большее индукционное время для проникновения внутренней части жидкости. Для нанотрубки (28,28) с большим радиусом наблюдается аналогичная картина, однако для оболочек, находящихся ближе к стенкам нанотрубки, константа  $b = 0$  и их рост можно описать классическим уравнением Лукаса—Уошборна.

| нанотрубка               | $r_{Pb}$ | $a$   | $b$  |
|--------------------------|----------|-------|------|
| (21,21) MoS <sub>2</sub> | 5.2      | 2.69  | 0.21 |
|                          | 11.7     | 9.54  | 0.14 |
| (28,28) MoS <sub>2</sub> | 5.0      | 3.70  | 0.30 |
|                          | 11.4     | 2.49  | 0.00 |
|                          | 17.8     | 10.14 | 0.00 |

ТАБЛИЦА 2. Средний радиус ( $r_{Pb}$ , Å) оболочек из молекул, образующихся в жидкости TiCl<sub>4</sub> в процессе капиллярного заполнения сульфидных нанотрубок и параметры  $a$  и  $b$  для их кинетических кривых, описываемых уравнением (2)

#### 4. Заключение

Методом молекулярной динамики и анализом функций распределения нами были исследованы капиллярные свойства неорганических нанотрубок сульфида молибдена MoS<sub>2</sub> в отношении соли TiCl<sub>4</sub>. Визуально процесс наполнения сульфидных нанотрубок жидкими молекулярными солями будет аналогичен наполнению ионным расплавом [24] и будет проходить через те же стадии с образованием вогнутого мениска. Тем не менее, наблюдаемая скорость проникновения в рассмотренном нами случае оказывается значительно выше ввиду более слабых взаимодействий между частицами жидкой фазы.

Сульфидные нанотрубки демонстрируют сложную динамику наполнения молекулярной жидкостью TiCl<sub>4</sub>, которая выражается в образовании «оболочечной» структуры жидкости внутри их полостей. Несмотря на то, что похожее явление наблюдается и для случая наполнения ионным расплавом, рассматривавшимся ранее на примере PbI<sub>2</sub> [24], кинетика проникновения для случая молекулярной соли TiCl<sub>4</sub> более сложна и имеет свои особенности. В то время как проникновения ионного расплава описывается исключительно классическим уравнением Лукаса–Уошборна, проникновение молекулярной соли должна рассматриваться как отдельная для каждой из цилиндрических «оболочек» (областей жидкости с повышенной концентрацией молекул в радиальном направлении). При этом обнаруживается, что описание диффузии «оболочек» вдоль оси нанотрубок будет зависеть от их радиуса. В случае малых нанотрубок необходимо использование модифицированного уравнения (2). В то время как движение жидкости внутри нанотрубок большего радиуса должно описываться с использованием классического уравнения Лукаса–Уошборна для «оболочек» вблизи поверхности нанотрубки и уравнения (2) для внутренних «оболочек» жидкости.

Наши результаты свидетельствуют, что процесс наполнения сульфидных нанотрубок молекулярными галогенидами не будет фактором, лимитирующим синтез более сложных композитных систем сульфидных нанотрубок типа M'S<sub>2</sub>@M»S<sub>2</sub>, и особое внимание следует уделить изучению изменения кинетики химических реакций гидролиза и сульфурирования внутри полости и на поверхности нанотрубок-темплатов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президиума РАН.

#### Литература

- [1] Ивановский А.Л. Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества. Изд-во «Екатеринбург», Екатеринбург, 1999, 180 с.
- [2] Захарова Г.С., Волков В.Л., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов металлов Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2005, 239 с.

- [3] Jurewicz K., Delpeux S., Bertagna V., Beguin F., Frackowiak E. Supercapacitors from nanotubes/polypyrrole composites. *Chem. Phys. Lett.* 2001, 347 (1-3), 36-40.
- [4] Gao B., Yuan C., Su L., Chen L., Zhang X. Nickel oxide coated on ultrasonically pretreated carbon nanotubes for supercapacitor. *J. Solid State Electrochem.* 2009, 13 (8), 1251-1257.
- [5] Zhu Z., Zhou Y., Yu H., Nomura T., Fugetsu B. Photodegradation of humic substances on MWCNT/nanotubular-TiO<sub>2</sub>-composites. *Chem. Lett.* 2006, 35 (8), 890-891.
- [6] Harris J.P.F. *Carbon Nanotube Science. Synthesis, Properties and Applications.* Cambridge University Press, N.Y., 2009. 303 p.
- [7] Pederson M.R., Broughton J.Q. Nanocapillary in fullerene tubulrs. *Phys. Rev. Lett.* 1992, 69 (18), 2689-2692.
- [8] Ajayan P.M., Iijima S. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes. *Nature*, 1993, 361 (6410), P. 333-334.
- [9] Ajayan P.M., Ichihashi T., Iijima S. Distribution of pentagons and shapes in carbon nanotunes and nanoparticles. *Chem. Phys. Lett.* 1993, 202 (5), 384-388.
- [10] Ajayan P.M., Stephan O., Redlich P., Colliex C. Carbon nanotubes as removable templates for metal-oxide nanocomposites and nanostructures. *Nature*, 1995, 375 (6532), 564-567.
- [11] Tsang S.C., Chen Y.K., Harris P.J.P., Green M.L.H. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes. *Nature*, 1994, 372 (6502), 159-162.
- [12] Sloan J., Cook J., Chu A., Zweifka-Sibley M., Green M.L.H., Hutchison J.L. Selective deposition of UC<sub>14</sub> and (KCl)<sub>x</sub>(UC<sub>14</sub>)<sub>y</sub> inside carbon nanotubes using eutectic and noneutectic mixtures of UC<sub>14</sub> with KCl. *J. Solid State Chem.*, 1999, 142 (2), 470-473.
- [13] Dujardin E., Ebbesen T. W., Hiura H., Tanigaki K. Capillarity and wetting of carbon nanotubes. *Science*, 1994, 265 (5180), 1850-1852.
- [14] Meyer R.R., Sloan J., Dunin-Borkowski R.E., Kirkland A. I., Novotny M.C., Bailey S.R., Hutchison J.L., Green M.L.H. Discrete atom imaging of one-dimensional crystals formed within single-walled carbon nanotubes. *Science*, 2000, 289 (5483), 1324-1326.
- [15] Sloan J., Terrones M., Nufer S., Friedrichs S., Bailey S.R., Woo H.-G., Rühle M., Hutchison J.L., Green M.L.H. Metastable one-dimensional AgC<sub>1-x</sub>I<sub>x</sub> solid-solution wurzite 'tunnel' crystals formed within single-walled carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124 (10), 2116-2117.
- [16] Kiselev N.A., Zakalyukin R.M., Zhigalina O.M., Grobert M., Kumskov A.S., Grigoriev Y.V., Chernysheva M.V., Eliseev A.A., Krestinin A.V., Tretyakov Y.D., Freitag B., Hutchison J.L. The structure of 1D CuI crystals inside SWNTs. *J. Microscopy*, 2008, 232 (2), 335-342.
- [17] Flahaut E., Sloan J., Friedrichs S., Kirkland A. I., Coleman K. S., Williams V. C., Hanson N., Hutchison J. L., Green M. Crystallization of 2H and 4H PbI<sub>2</sub> in carbon nanotubes of varying diameters and morphology. *Chem. Mater.* 2006, 18 (8), 2059-2069.
- [18] Sloan J., Grosvenor S.J., Friedrichs S., Kirkland A.I., Hutchison J.L., Green M.L.H. A one-dimensional BaI<sub>2</sub> chain with five- and six-coordination, formed within a single-walled carbon nanotube. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41 (7), 1156-1159.
- [19] Kitaura R., Ogawa D., Kobayashi K., Saito T., Ohahima S., Nakamura T., Yoshikwa H., Awaga K., Shinohara H. High Yield synthesis and characterization of structural and magnetic properties of crystalline ErCl<sub>3</sub> nanowires in single-walled carbon nanotube templates. *Nano Res.*, 2008, 1 (2), 152-157.
- [20] Friedrichs S., Falke U., Green M.L.H. Phase separation of LaI<sub>3</sub> inside single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Chem.*, 2005, 6 (2), 300-305.
- [21] Tenne R., Margulis L., Genut M., Hodes G. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. *Nature*, 1992, 360 (6403), 444-446.
- [22] Feldman Y., Wasserman E., Srolovitz D.J., Tenne R. High-rate, gas phase growth of MoS<sub>2</sub> nested inorganic fullerenes and nanotubes. *Science*, 1995, 267 (5195), 222-225.
- [23] Kreizman R., Hong S.Y., Sloan J., Popovitz-Biro R., Albu-Yaron A., Tobias G., Ballesteros B., Davis B.G., Green M.L.H., Tenne R. Core-shell PbI<sub>2</sub>WS<sub>2</sub> inorganic nanotubes from capillary wetting. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48 (7), 1230-1233.
- [24] Enyashin A.N., Kreizman R., Seifert G. Capillary imaging of PbI<sub>2</sub> by inorganic and carbon nanotubes. *J. Phys. Chem.*, 2009, C113 (31), 13664-13669.
- [25] Seifert G., Terrones H., Terrones M., Jungnickel G., Frauenheim T. Structure and Electronic Properties of MoS<sub>2</sub> Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85 (1), 146-149.
- [26] Hacoheh R.Y., Grunbaum E., Tenne R., Sloan J., Hutchison J.L. Cage structures and nanotubes of NiCl<sub>2</sub>. *Nature*, 1998, 395 (6700), 337-338.
- [27] Popovitz-Biro R., Twersky A., Rosenfeld Hacoheh Y., Tenne R. Nanoparticles of CdC<sub>12</sub> with closed cage structures, *Israel J. Chem.*, 2001, 41 (1), 7-14.

- [28] Hacoen Y., Popovitz-Biro R., Prior Y., Gemming S., Seifert G., Tenne R. Synthesis of NiC<sub>12</sub> nanotubes and fullerene-like structures by laser ablation: theoretical considerations and comparison with MoS<sub>2</sub> nanotubes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5 (8), 1644-1651.
- [29] Popovitz-Biro R., Sallacan N., Tenne R. CdI<sub>2</sub> nanoparticles with closed-cage (fullerene-like) structures, *J. Mater. Chem.*, 2003, 13 (7), 1631-1634.
- [30] Bar-Sadan M., Popovitz-Biro R., Prior Y., Tenne R. Closed-cage (fullerene-like) structures of NiBr<sub>2</sub>, *Mater. Res. Bull.*, 2006, 41 (11), 2137-2146.
- [31] Kang J.W., Hwang H.J., Song K.O., Choi W.Y., Byun K.R., Kwon O.K., Lee J.H., Kim W.W. Ordered phases of cesium in carbon nanotubes, *J. Korean Chem. Soc.*, 2003, 43 (4), 534-539.
- [32] Schebarchov D., Hendy S.C. Dynamics of capillary absorption of droplets by carbon nanotubes, *Phys. Rev. E*, 2008, 78 (4), art. 046309.
- [33] Bishop C.L., Wilson M. The energetics of inorganic nanotubes, *Mol. Physics*, 2008, 106 (12-13), 1665-1674.
- [34] Baldoni M., Leoni S., Sgamellotti A., Seifert G., Mercuri F. Formation, structure, and polymorphism of novel lowest-dimensional AgI nanoaggregates by encapsulation in carbon nanotubes, *Small*, 2007, 3 (10), 1730-1734.
- [35] Yang C., Zhu X., Lu X., Feng X. Molecular dynamics simulation of nucleation of KBr clusters confined within armchair single-walled carbon nanotubes, *J. Mol. Structure: THEOCHEM*, 2009, 896 (1-3), 6-11.
- [36] Brunier T.M., Drew M.G.B., Mitchell P.C.H. Molecular mechanics study of the interaction of thiophene with a molybdenum-disulphide catalyst. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, 88 (21), 3225-3232.
- [37] Faye P., Payen E., Bougeard D. Molecular mechanics study of the interaction of molybdenum disulfide layers with a gamma-alumina support in hydrotreating catalysts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, 92 (13), 2437-2443.
- [38] Washburn E.W. The Dynamics of Capillary Flow, *Phys. Rev.*, 1921, 17, 273-283.
- [39] Zhmud B.V., Tiberg F., Hallstenson K.J. Dynamics of capillary rise, *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, 228 (2), 263-269.
- [40] Supple S., Quirke N. Rapid imbibition of fluids in carbon nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 90 (21), art. P. 214501.

УДК 548.1

## МОДУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ НАНОСТРУКТУР: ИНФОРМАЦИОННЫЕ КОДЫ И КОМБИНАТОРНЫЙ ДИЗАЙН

В. В. Иванов<sup>1</sup>, В. М. Таланов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южно–Российский государственный технический университет  
(Новочеркасский политехнический институт)

valtalanov@mail.ru

PACS 81.05.Zx

Сформулирован принцип модулярного строения наноструктур. Рассмотрены вопросы выбора модуля для модулярного дизайна и алгоритма комбинаторного моделирования. Предложено символическое описание наноструктур с помощью информационных кодов. Методом комбинаторного модулярного дизайна сконструированы вероятные одномерно–периодические и двумерные дважды периодические наноструктуры из топологически идентичных полигонов и соответствующие им плоские и объемные циклические и винтовые наноструктуры. Определены множества одномерных и двумерных базовых совокупностей атомов. Представлен краткий обзор работ по кристаллохимическим особенностям строения неорганических веществ, структуры которых включают сконструированные наноструктуры как фрагменты структур обычных кристаллов. Результаты комбинаторного модулярного дизайна полигонных наноструктур могут быть использованы при моделировании новых структурных типов веществ, включающих полигоноподобные структурные фрагменты из атомов, одномерных и двумерных полиэдрических модулей и модульных блоков.

**Ключевые слова:** принцип модулярного строения, информационный структурный код, комбинаторное моделирование, модулярный дизайн, полигоны, полиэдры, наноструктуры.

### 1. Введение

Целью комбинаторного модулярного дизайна является получение некоторого многообразия структур, генетически связанных с определенным структурным типом кристаллов общим структурным модулем. Возможность проведения модулярного дизайна основана на применении определенных фундаментальных принципов строения вещества [1–6]. Развивая эти принципы подходом, в частности, является подход, базирующийся на понятии «неавтономная фаза» [5], который применим как для описания статического состояния вещества, так и динамических процессов в конденсированных средах [7, 8]. Одним из таких принципов является принцип модулярного строения кристаллов [1, 5, 6]. В соответствии с ним в структуре каждого вещества может быть выбран фрагмент, при действии на который элементами симметрии, образующими пространственную группу симметрии кристалла, получается вся остальная структура в объеме элементарной ячейки. Однако не всякий структурный фрагмент – модуль – может быть использован для модулярного дизайна [9]. Степень изолированности и кристаллохимическая топология данного модуля должны предполагать возможность не одновариантного его объединения с такими же модулями в модульные блоки без изменения химического состава. Многообразие модулярных структур является результатом различных объединений вероятных модульных блоков друг с другом по определенным законам.

Метод комбинаторного моделирования вероятных структур веществ в трехмерном пространстве [10–14] основан на использовании 28 известных топологически различных упаковок атомов. Геометрические центры этих атомов в каждой упаковке образуют соответствующую правильную систему точек, изоморфную вершинам одной из 28 возможных комбинаций заполняющих пространство изогонов – полиэдров с топологически идентичными вершинами [11, 12].

Для проведения комбинаторного модулярного дизайна наноструктур необходимо решить следующие комбинаторные задачи:

- 1) задачу выбора исходного для дизайна структурного модуля,
- 2) задачу анализа различных вариантов распределения этих модулей в одномерном или двумерном пространстве и
- 3) задачу моделирования вероятных модулярных наноструктур в соответствии с определенными правилами–ограничениями.

Критерии выбора исходного структурного модуля сводятся к определению его качественного и количественного состава и конфигурации. Правила–ограничения для моделирования предполагают неизменность состава при формировании из модулей модульных блоков и равномерность распределения модулей и разнотипных модульных блоков в вероятных модулярных наноструктурах. При этом наиболее вероятными считаются наноструктуры с минимальными периодами идентичности и с более симметричным расположением модулей и модульных блоков в направлении их упаковки [9, 10].

Цель данной работы – выбор модулей для дизайна и расчетное конструирование возможных вариантов одномерных и двумерных наноструктур.

## 2. Выбор модулей для дизайна наноструктур

Алгоритм выбора структурного модуля, который может быть использован для комбинаторного модулярного дизайна, предполагает следующие процедуры:

- 1) определение характеристик модуля,
- 2) анализ и идентификацию законов упаковки модулей в вероятных наноструктурах,
- 3) анализ вариантов изменения кристаллохимической топологии модулей без изменения их состава,
- 4) выбор наиболее вероятного варианта неизолированного и достаточно компактного асимметричного модуля [9].

Простейшими модулями для модулярного дизайна вероятных структур в одномерном и двумерном пространстве являются полигоны (в частности, правильные  $n$ -угольники с числом вершин  $n = 3-6, 8, 12$ ), а также полиэдры с гранями из этих полигонов. Возможные варианты сочленения полигонов (или полиэдров) в выбранном направлении или упаковок полигонов (или полиэдров) в плоскости при сохранении их кристаллохимической топологии будут соответствовать определенным многообразиям одномерных или двумерных наноструктур. Если полигонная наноструктура образована полигонами с топологически идентичными вершинами, то в одномерном или двумерном пространстве эти вершины образуют правильную систему точек одной из групп симметрии бордюров или двумерных пространственных групп симметрии [15]. Соответствующие им одномерные и двумерные совокупности атомов можно рассматривать как аналоги трехмерных базовых совокупностей атомов, подробно описанных в [10].

Необходимо отметить, что выбор полигонных наноструктур в качестве объектов комбинаторного модулярного дизайна в данной работе не случаен. Полигоны являются одними из хорошо известных универсальных оптимумов (энергетически минимизированных

точечных конфигураций) в двумерном пространстве. В трехмерном пространстве аналогичную роль энергетически минимизированных точечных конфигураций выполняют полиэдры, грани которых представляют собой вышеперечисленные полигоны [16]. Представители обоих видов универсальных оптимумов являются достаточно компактными образованиями. В структурной кристаллографии, структурной неорганической химии и термодинамике конденсированных сред, базирующейся на подходе основанном на их описании в рамках теории систем пространственно разделенных или пространственно сопряженных неавтономных фаз они известны давно как неизолированные фрагменты атомных сеток или полиэдрических слоев огромного множества кристаллических структур [11–13, 17–19].

### 3. Информационный код наноструктур

В общем случае под информационным кодом кристаллической структуры можно понимать ее символьное описание, в котором содержится информация о геометрии и кристаллохимической топологии определенных модулей и законе их упаковки в трех кристаллографических независимых направлениях. Данная информация о кристаллической структуре, представленная в символическом виде, является необходимой и достаточной для получения ее графического изображения, а, следовательно, и для определения ее пространственной симметрии и последующей структурной и кристаллохимической идентификации.

В случае полигонных или полиэдрических наноструктур символическое описание их с помощью информационных кодов может быть упрощено. Характер упаковки структурных модулей (полигонов или полиэдров) в двух кристаллографических независимых направлениях полностью определяется геометрией и кристаллохимической топологией  $N$ -гонов. Поэтому в символическом описании полигонных наноструктур достаточно указать их вид и необходимые характеристики структурного модуля. Таким образом, информационные коды наноструктур, полученные с помощью комбинаторного модулярного дизайна, в данной работе будут представлены трехпозиционной символической записью вида:

$$N_{(\Sigma\{P\})(T)}.$$

В информационном коде на первой позиции ( $N$ ) стоит символ, характеризующий разновидность наноструктуры, например:  $L$  (линейная),  $C$  (циклическая) или  $S$  (спиральная) — для одномерно-периодических наноструктур и их производных,  $P$  (плоская) или  $Ci$  (цилиндрическая) — для двумерных дважды периодических наноструктур и их производных. На второй позиции символами ( $\Sigma\{P\}$ ) представлена информация о геометрии  $N$ -гона (полигона  $\{Pg\}$  или полиэдра  $\{Ph\}$ ) или, в общем случае,  $N$ -гонов в определенной комбинации, выполняющих в данной наноструктуре роль структурного модуля. Последняя позиция предоставлена для информации о кристаллохимической топологии полигонов или полиэдров, образующих данную наноструктуру.

Приведем для иллюстрации примеры записи информационных кодов некоторых гексагональных наноструктур. Одномерно-периодическая наноструктура и ее производные с одинаковыми топологическими характеристиками гексагонов:  $L_{\{6\}(4(2)-2(1))}$  — линейная,  $C_{6\{6\}(4(2)-2(1))}$  — циклическая шестизвенная,  $S_{6\{6\}(4(2)-2(1))}$  — спиральная с шагом спирали из шести гексагонов. Двумерная дважды периодическая плоская наноструктура и ее производные:  $P_{\{6\}(6(3))}$ ,  $P_{\{6\}(4(3)-2(2))}$ ,  $P_{\{6\}(2(3)-4(2))}$  — плоские, основанные на сетке ббб с разными топологическими характеристиками гексагонов. Наноструктура с информационным кодом  $Ci_{6\{6\}(6(3))}$  — цилиндрическая (нанотрубка), основанная на упаковке в направлении оси цилиндра шестизвенных циклических лент с кодом  $C_{6\{6\}(4(2)-2(1))}$ .

#### 4. Комбинаторный дизайн и конструирование одномерных наноструктур

При конструировании вероятных одномерно–периодических полигонных наноструктур будем принимать во внимание только наиболее симметричные топологически различные структуры с минимальным периодом идентичности в направлении упаковки полигонов. При этом будем рассматривать только упаковки из топологически идентичных или близких по вершинной топологии полигонов (топологии связности вершин [12]). В соответствии с общими положениями энергетической кристаллохимии [16, 17] именно такие полигонные наноструктуры будут наиболее вероятными модулями в структурах кристаллических веществ.

##### 4.1. Цепочечные одномерно–периодические наноструктуры $L_{\{Pg\}(T)}$

В качестве полигонов для дизайна использовали правильные многоугольники – изогоны – с тремя, четырьмя, пятью и шестью вершинами. При формировании топологически различных структур учитывали различие цис– и транс–вершин полигонов с одинаковой топологией связности вершин, а также различный характер взаимной ориентации полигонов цепочек в направлении их чередования (рис. 1). Возможные топологии связности вершин полигонов и симметрия вероятных полигонных одномерно–периодических наноструктур приведены в табл. 1. Представлены также схематические изображения наиболее вероятных наноструктур  $L_{\{Pg\}(T)}$  с минимальными периодами идентичности из полигонов с количеством вершин 3, 4, 5 и 6 (рис. 2).

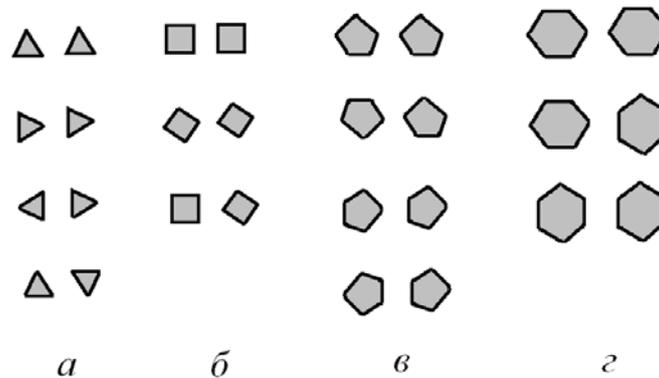


Рис. 1. Топологически различные сокоординатии ближайших изолированных тригонов (а), тетрагонов (б), пентагонов (в) и гексагонов (г)

##### 4.2. Плоские циклические наноструктуры (полимеры) $C_{\{Pg\}(T)}$

При формировании вероятных циклических наноструктур из полигонов и полигонных блоков без изменения их индивидуальных топологических характеристик учитывали, что внешний угол между ребрами соседних в цикле полигонов  $\beta$  должен быть не меньше, чем внутренний угол полигона  $\alpha$ , т.е.  $\beta \geq \alpha = [(n - 2)/n]\pi$ , где  $n$  – количество вершин полигона. Схематические изображения вероятных циклических полигонных наноструктур  $C_{\{Pg\}(T)}$  с компланарным расположением полигонов и их характеристики (в том числе симметрия) представлены на рис. 3 и в табл. 2, соответственно.

| №\№<br>п\п                               | Топология вершин<br>полигона, T | Характер сочленения<br>полигонов | Возможная симметрия*                  |
|--|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| Тригонные наноструктуры $L_{\{3\}(T)}$   |                                 |                                  |                                       |
| 1  | 3(1)                            | изолированные                    | $t : m, t : 2 \cdot a, t : 2 \cdot m$ |
| 2  | 2(1) – 1(2)                     | вершинами                        | $t : m, t : 2 \cdot m$                |
| 3  | 1(1) – 2(2)                     | вершинами                        | $t : m$                               |
| 4  | 3(2)                            | вершинами и ребрами              | $t : 2 \cdot m$                       |
| 5  | 2(2) – 1(3)                     | вершинами и ребрами              | $t : m$                               |
| 6  | 3(3)                            | ребрами                          | $t : 2 \cdot a$                       |
| Тетрагонные наноструктуры $L_{\{4\}(T)}$ |                                 |                                  |                                       |
| 1  | 4(1)                            | изолированные                    | $t : 2 \cdot m$                       |
| 2  | 3(1) – 1(2)                     | вершинами                        | $t : 2 \cdot m$                       |
| 3  | 2(1) – 2(2)                     | вершинами                        | $t : 2 \cdot a, t : 2 \cdot m$        |
| 4  | 1(1) – 3(2)                     | вершинами и ребрами              | $t : 2 \cdot a$                       |
| 5  | 4(2)                            | ребрами                          | $t : 2 \cdot m$                       |
| Пентагонные наноструктуры $L_{\{5\}(T)}$ |                                 |                                  |                                       |
| 1  | 5(1)                            | изолированные                    | $t : m, t : 2 \cdot a$                |
| 2  | 4(1) – 1(2)                     | вершинами                        | $t : 2 \cdot m$                       |
| 3  | 3(1) – 2(2)                     | вершинами или ребрами            | $t : 2 \cdot a$                       |
| 4  | 2(1) – 3(2)                     | вершинами и ребрами              | $t : 2 \cdot m$                       |
| 5  | 1(1) – 4(2)                     | ребрами                          | $t : 2 \cdot a$                       |
| Гексагонные наноструктуры $L_{\{6\}(T)}$ |                                 |                                  |                                       |
| 1  | 6(1)                            | изолированные                    | $t : 2 \cdot m$                       |
| 2  | 5(1) – 1(2)                     | вершинами                        | $t : 2 \cdot m$                       |
| 3  | 4(1) – 2(2)                     | вершинами или ребрами            | $t : 2 \cdot a, t : 2 \cdot m$        |
| 4  | 3(1) – 3(2)                     | вершинами и ребрами              | $t : m$                               |
| 5  | 2(1) – 4(2)                     | ребрами                          | $t : 2 \cdot a, t : 2 \cdot m$        |

ТАБЛИЦА 1. Топологии связности вершин полигонов (с  $n = 3 - 6$ ) и симметрия вероятных одномерно-периодических полигонных наноструктур  $L_{\{Pg\}(T)}$

**Примечание:** \* - симметрия данных наноструктур описывается кристаллографическими группами симметрии бордюров  $C_1^2$  в соответствии с обозначениями, принятыми в [15].

#### 4.3. Объемные циклические полигонные и полиэдрические наноструктуры $C_{\{P\}(T)}$

Отметим, что каждая из полученных выше наноструктур содержит только компланарные полигоны. В случае, если для плоской циклической наноструктуры  $C_{\{Pg\}(T)}$  указанное выше соотношение между внутренним и внешним углами не выполнялось, т.е.  $\beta < \alpha$ , вероятной считали соответствующую ей достаточно симметричную наноструктуру  $C'_{\{Pg\}(T)}$  с некомпланарными полигонами (этот факт отмечен запятой после символа вида наноструктуры), связанную с исходной конформационным превращением. Возможность подобного превращения для симметричных циклических наноструктур обусловлена топологическим свойством двухсвязанных вершин полигонов, формально выполняющих функцию шарнирного соединения. В частности, для простейших атомных или молекулярных циклических наноструктур в форме гексагона и октагона на рис. 4 представлены

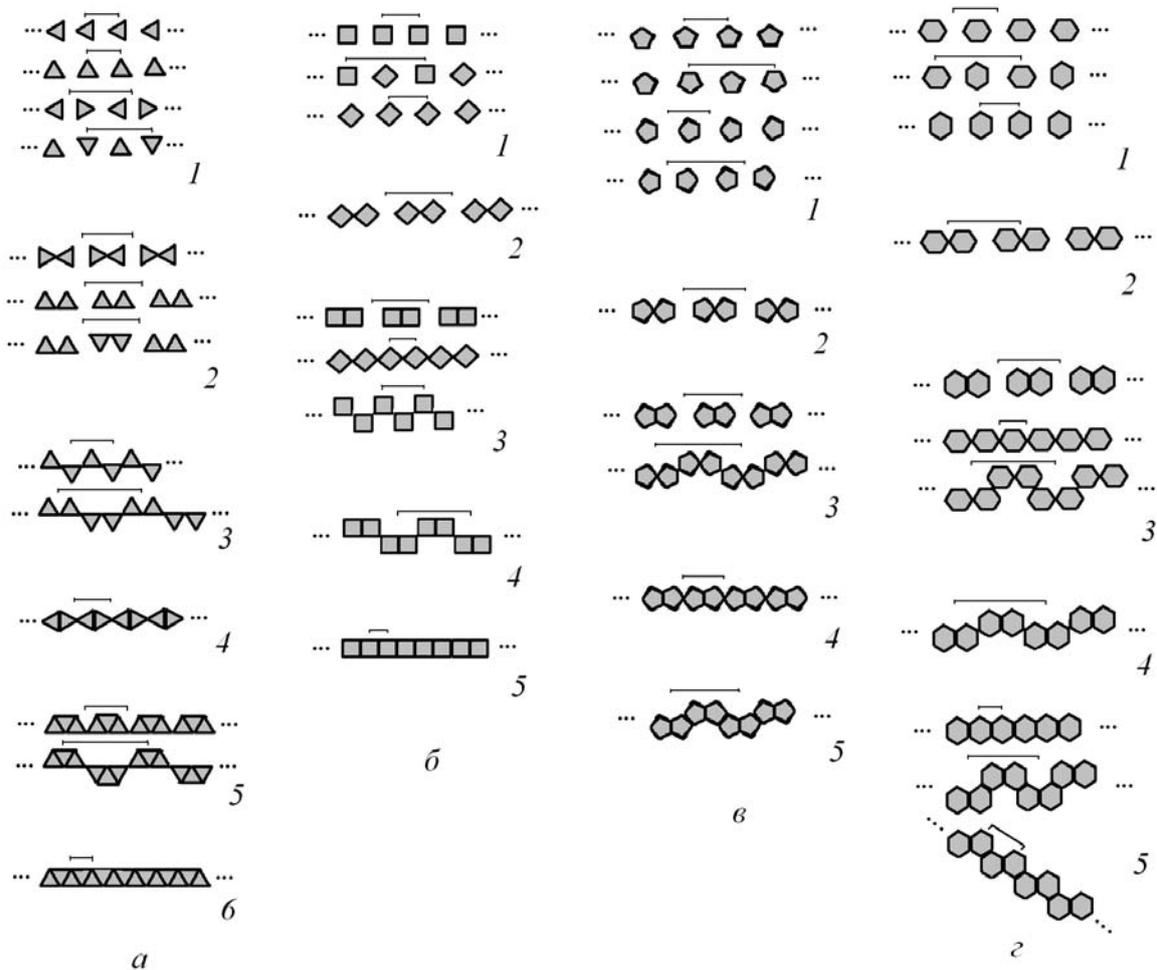


Рис. 2. Вероятные топологически различные одномерно-периодические наноструктуры  $L_{\{Pg\}(T)}$  из тригонов (а), тетрагонов (б), пентагонов (в) и гексагонов (г) (нумерация изображенных полигонных наноструктур соответствует нумерации, принятой в табл. 1)

соответствующие им варианты различных симметричных геометрических конфигураций, связанных с исходными наноструктурами конформационными переходами [12].

Возможность превращения плоских полигонных цепочечных наноструктур  $L_{\{Pg\}(T)}$  в объемные  $L'_{\{Pg\}(T)}$  может быть реализована с помощью таких конформационных изменений полигонов как противофазное вращение соседних полигонов наноструктуры вокруг оси, проходящей через цис- или транс-вершины с топологией 1(2), вращение ребра, соединяющего две свободные вершины полигона с топологией 1(1), вокруг оси симметрии полигона второго порядка или смещение свободных вершин в направлении, перпендикулярном к плоскости полигона, расслоение системы вершин полигона с любыми топологиями на две подсистемы вершин, расположенных в параллельных плоскостях (рис. 5). Для плоских циклических полигонных наноструктур  $C_{\{Pg\}(T)}$  наряду с указанными выше механизмами может быть задействован и комбинированный механизм, характеризующийся одновременным антифазным вращением полигонов и их конформационным превращением в соответствующие полиэдры.

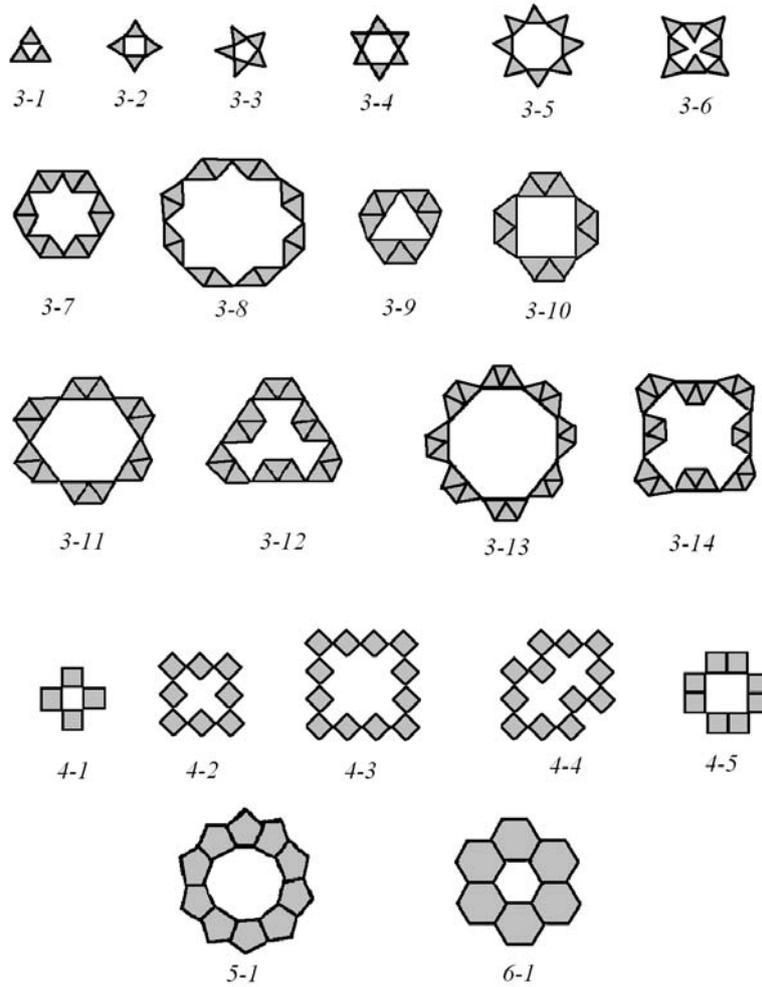


РИС. 3. Вероятные циклические наноструктуры  $C_{N\{Pg\}(T)}$  с компланарным расположением тригонов (3-1 – 3-14), тетрагонов (4-1 – 4-5), пентагонов (5-1) и гексагонов (6-1)

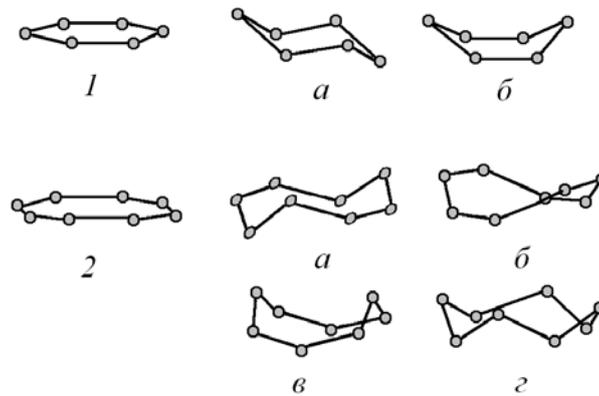


РИС. 4. Плоские атомные полигоны (гексагон (1) и октагон (2)), а также соответствующие им конформационные модификации: «кресло» (а), «ванна» (б), «седло» (в), «корона» (г)

| №\№<br>п\п                               | Топология<br>вершин<br>полигона, T | Вероятные цикличе-<br>ские<br>наноструктуры | Возможная симметрия*  |              |
|--|------------------------------------|---|-----------------------|--------------|
|  |                                    |   | I                     | II           |
| Тригонные наноструктуры $C_{\{3\}(T)}$   |                                    |   |                       |              |
| 1  | 1(1) – 2(2)                        | Тригон n-меры (n = 3-6, 8)                  | 3m, 4mm, 5m, 6mm, 8mm | 2, 3, 4, 222 |
| 2  | 3(2)                               | Дитригон n-меры (n = 6, 8)                  | 3m, 4mm, 5m, 6mm, 8mm | 3, 4, 32     |
| 3  | 2(2) – 1(3)                        | Тритригон n-меры (n = 3, 4, 6,8)            | 4mm, mm2              |              |
| Тетрагонные наноструктуры $C_{\{4\}(T)}$ |                                    |   |                       |              |
| 1  | 2(1) – 2(2)                        | Тетрагон-n-меры (n = 4, 8, 12)              | 4mm, mm2              | mm2, 3m, 4mm |
| 2  | 1(1) – 3(2)                        | Дитетрагон-тетрамер                         | 4mm                   | mm2, 3m      |
| Пентагонные наноструктуры $C_{\{5\}(T)}$ |                                    |   |                       |              |
| 1  | 3(1) – 2(2)                        |   | -                     | 4, 5m        |
| 2  | 2(1) – 3(2)                        |   | -                     | mm2, 3m, 4mm |
| 3  | 1(1) – 4(2)                        | Пентагон-декамер                            | 5m                    | -            |
| Гексагонные наноструктуры $C_{\{6\}(T)}$ |                                    |   |                       |              |
| 1  | 4(1) - 2(2)                        |   | -                     | 3, 3m, 4mm   |
| 2  | 3(1) – 3(2)                        |   | -                     | 3m, 4mm      |
| 1  | 2(1) - 4(2)                        | Гексагон-гексамер                           | 6mm                   | -            |

ТАБЛИЦА 2. Топологии связности вершин полигонов (с  $n = 3-6$ ) и симметрия вероятных циклических наноструктур  $C_{\{Pg\}(T)}$  с компланарным (I) и некомпланарным (II) расположением полигонов

**Примечание:** \* - симметрия данных наноструктур описывается точечными группами  $G_0^2$  (в том числе и некристаллографическими группами) [15].

Варианты наиболее симметричных линейных и циклических структур с некомпланарными полигонами или полигонными блоками и полиэдрами представлены на рис. 6–9. Топологические характеристики и симметрия вероятных полигонных и некоторых полиэдрических структур приведены соответственно в табл. 2 и 3.

#### 4.4. Спиральные полигонные и полиэдрические наноструктуры $S_{N\{P\}(T)}$

При формировании спиральных наноструктур  $S_{N\{P\}(T)}$  из полигонных и полиэдрических цепочек  $L_{\{P\}(T)}$  при сохранении вершинной топологии полигонов и полиэдров получены вероятные структуры с минимальными параметрами цилиндрической элементарной ячейки (для плоских полигонных цепочек) и минимальными периодами идентичности в направлении аксиальной оси спирали – шагом спирали (для полиэдрических цепочек). Примеры некоторых спиральных полигонных наноструктур  $S_{N\{Pg\}(T)}$  в радиальной проекции представлены на рис. 10. Топологические характеристики и симметрия вероятных полигонных спиралевидных наноструктур приведены в табл. 4.

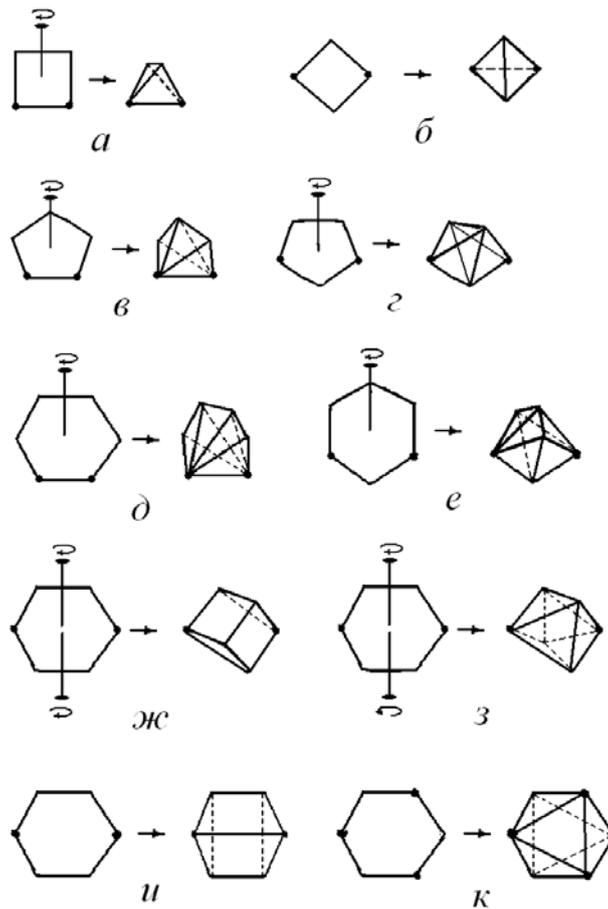


РИС. 5. Вероятные конформационные превращения тетрагонов (а, б), пентагонов (в, г) и гексагонов (д–з) в полиэдры

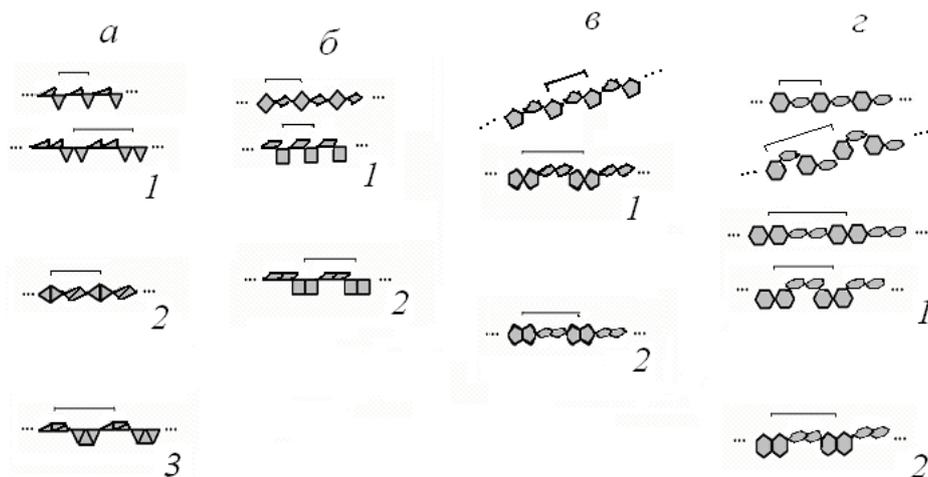


РИС. 6. Вероятные топологически различные цепочечные полигонные наноструктуры  $L_{\{Pg\}(T)}$  с некомпланарным расположением полигонов: тригонов (а), тетрагонов (б), пентагонов (в) и гексагонов (г) (нумерация изображенных наноструктур соответствует нумерации, принятой в табл. 3)

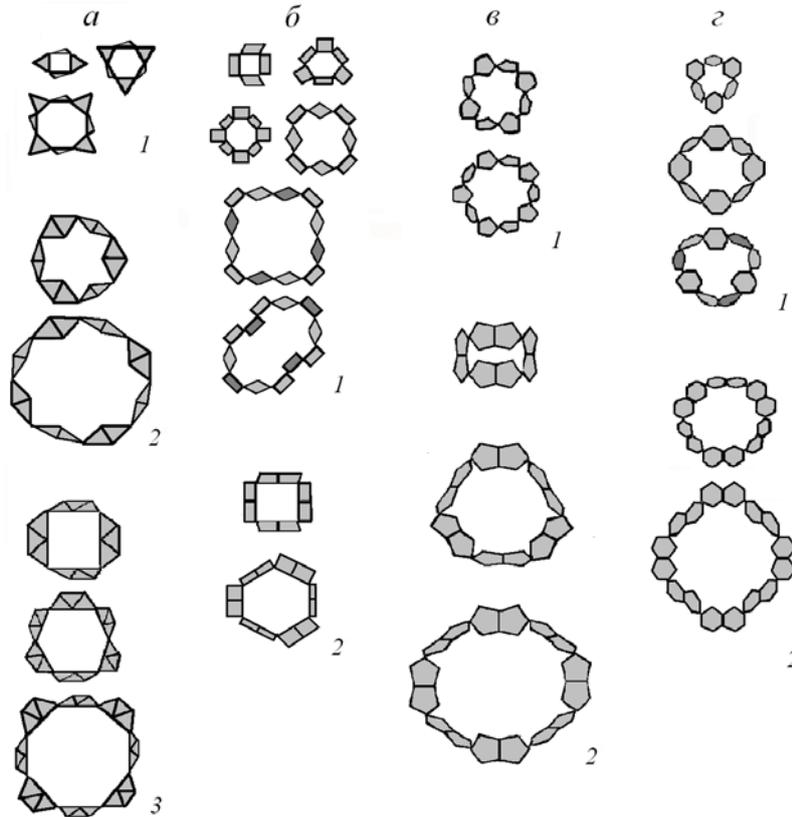


РИС. 7. Вероятные топологически различные циклические полигонные наноструктуры  $C_{N\{Pg\}(T)}$  с некомпланарным расположением полигонов: тригонов (а), тетрагонов (б), пентагонов (в) и гексагонов (г) (нумерация изображенных групп наноструктур соответствует нумерации, принятой в табл. 4).

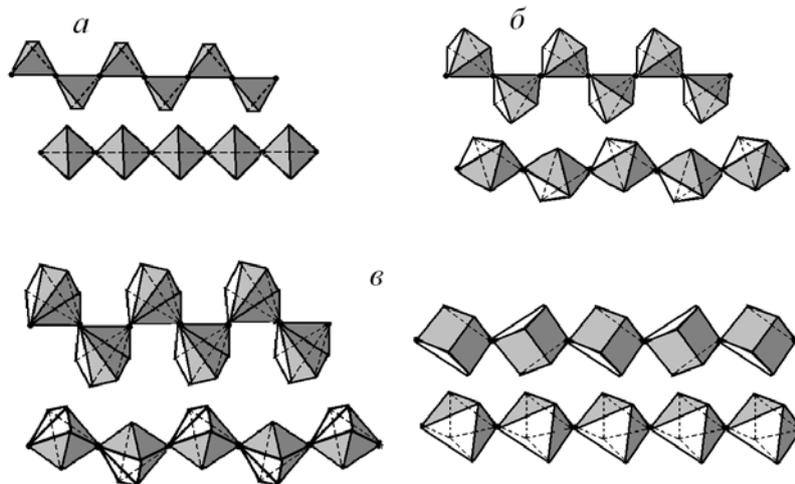


РИС. 8. Вероятные топологически различные цепочечные полиэдрические наноструктуры  $L_{\{Ph\}(T)}$ , полученные из соответствующих полигонных наноструктур  $L_{\{Pg\}(T)}$ : тетрагонных (а), пентагонных (б) и гексагонных (в)

| Полиэдрическая наноструктура *  | Топология вершин полиэдра, T | Возможная симметрия **                                |   |
|---|------------------------------|---|---|
|   |                              | I   | II  |
| из тетраэдров   | 2(1)-2(2)                    | $t \cdot 2/mmm,$<br>$t \cdot 2/m$ (a)                 | 4mm (a – 1,4)<br>6mm (б – 2,5)<br>8mm (в – 3,6)               |
| из пятивершинников  | 3(1)-2(2)                    | $t \cdot 2/m$ (б)                                     | mm2 (a – 1,4)<br>3m (б – 2,5)<br>4mm (в – 3,6)                |
| из шестивершинников<br>(в том числе, из октаэдров и тригональных призм) | 4(1)-2(2)                    | $t \cdot 2/m,$<br>$t \cdot 2,$<br>$t \cdot 2/mmm$ (в) | mm2 (a – 1,4,6,10)<br>3m (б – 2,5,7,11)<br>4mm (в – 3,6,9,12) |

ТАБЛИЦА 3. Топология полиэдров и симметрия вероятных цепочечных  $L_{\{Ph\}(T)}$  (I) и циклических  $C_{\{Ph\}(T)}$  (II) полиэдрических наноструктур, полученных из соответствующих полигонных наноструктур  $L_{\{Pg\}(T)}$  и  $C_{\{Pg\}(T)}$

**Примечания:** \* – симметрия данных наноструктур описывается группами симметрии стержней  $G_1^3$  (для цепочечных структур) или точечными группами  $G_0^3$  (для циклических структур) в соответствии с обозначениями, принятыми в работе [15].

\*\* – буквенные и числовые символы соответствуют обозначениям на рис. 8 и 9.

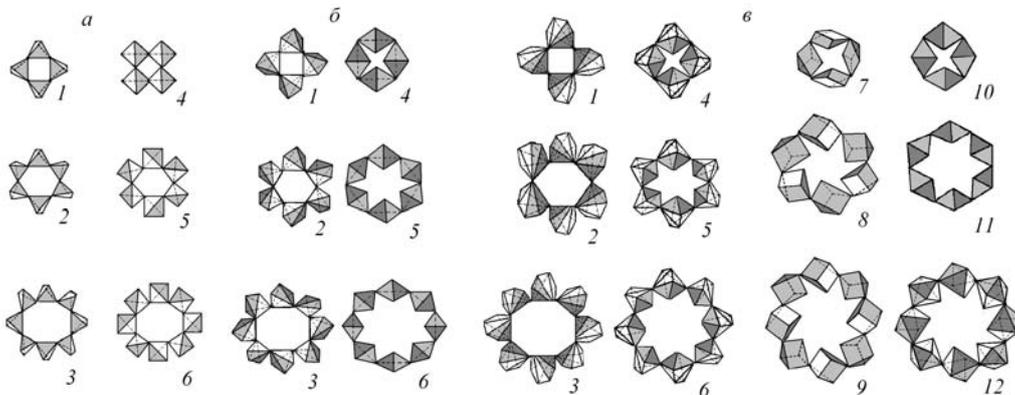


РИС. 9. Вероятные топологически различные циклические полиэдрические наноструктуры  $C_{N\{Ph\}(T)}$ , полученные из соответствующих полигонных наноструктур  $C_{NPg(T)}$ : тетрагонных (а), пентагонных (б) и гексагонных (в)

## 5. Комбинаторный дизайн и конструирование двумерных наноструктур

При конструировании вероятных двумерных полигонных наноструктур будем принимать во внимание только наиболее симметричные топологически различные структуры с минимальным периодом идентичности в двух независимых направлениях упаковки полигонов. При этом будем рассматривать только упаковки из топологически идентичных или близких по вершинной топологии полигонов.

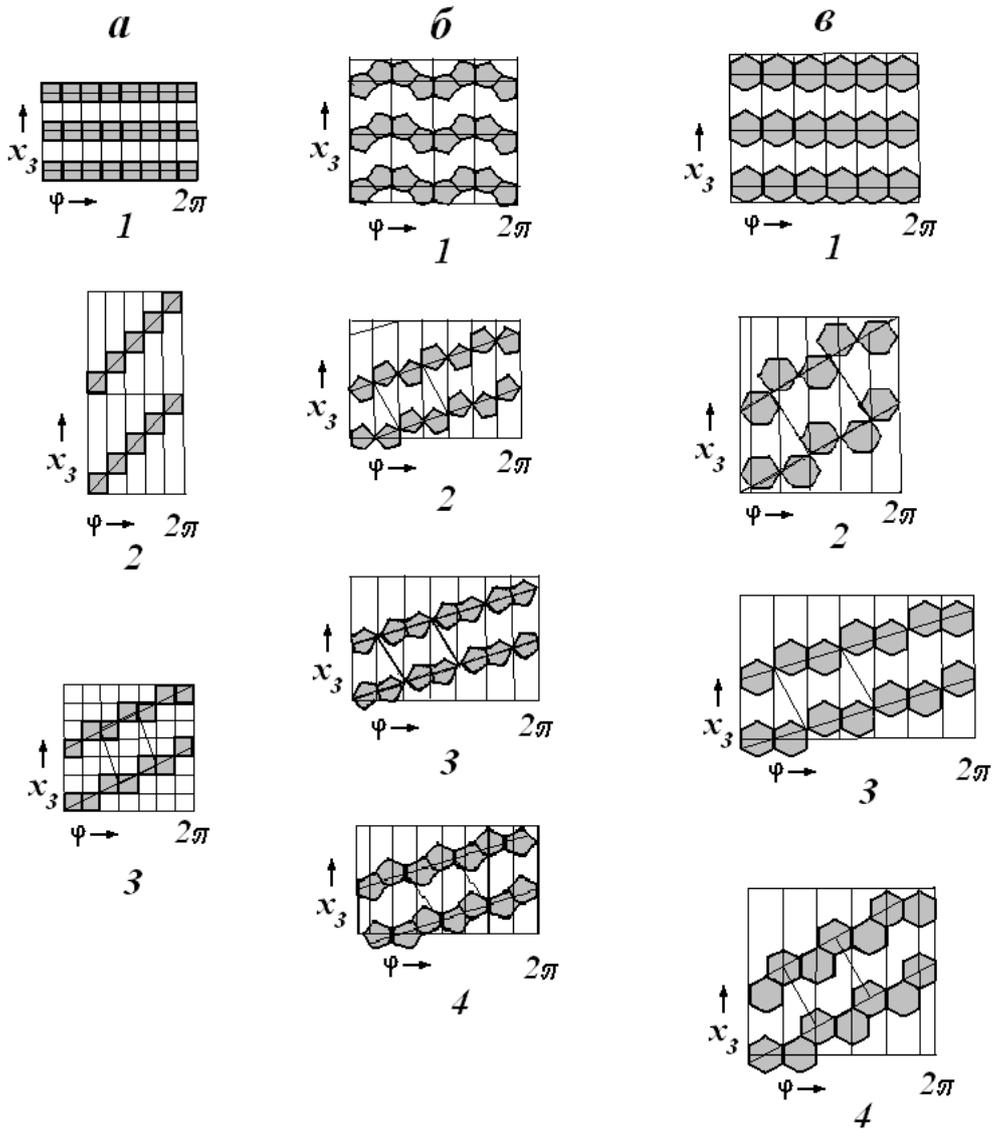


РИС. 10. Изображения радиальных проекций вероятных топологически различных винтовых тетрагонных (а), пентагонных (б) и гексагонных (в) наноструктур  $S_{NPg(T)}$ , полученных из соответствующих цепочечных полигонных наноструктур  $L_{NPg(T)}$

### 5.1. Полностью заполненные полигонные наноструктуры $P_{(\Sigma\{Pg\})(T)}$

В качестве полигонов для дизайна использовали правильные многоугольники – изо-гоны. В табл. 5 перечислены полигоны, для которых в их вероятных комбинациях выполняется условие  $\Sigma\alpha_i = 2\pi$  для внутренних углов  $\alpha_i$  всех  $i$ -х полигонов, сходящихся в одной вершине.

Отметим, что все возможные комбинации правильных полигонов, заполняющих плоскость без промежутков, могут быть выведены из результатов решения аналогичной задачи с помощью правильных и полуправильных многогранников–изогонов, полностью заполняющих трехмерное пространство [10]. В этом случае решение для двумерного пространства сводится к одиннадцати известным полигонным сеткам с топологически эквивалентными узлами (двумерные сетки Шлефли, рис. 11) [12]. Топология узлов плоских сеток,

| №\№<br>п\п  | Топология вершин полигона, T | Вероятные циклические ленты и спиральные наноструктуры | Возможная симметрия* |
|---|------------------------------|--|----------------------|
| Тетрагонные наноструктуры $C_{N\{4\}(T)}$ и $S_{N\{4\}(T)}$ |                              |  |                      |
| 1   | 4(2)                         | Лента из N тетрагонов                                  | N/mm                 |
| 2   | 2(1) – 2(2)                  | Спираль из N тетрагонов                                | $S_N, S_{N/2}$       |
| 3   | 1(1) – 3(2)                  | Спираль из 2N дитетрагонов                             | $S_N, S_{N/2}$       |
| Пентагонные наноструктуры $C_{N\{5\}(T)}$ и $S_{N\{5\}(T)}$ |                              |  |                      |
| 1   | 1(1) – 4(2)                  | Лента из N пентагонов                                  | ?Nm                  |
| 2   | 2(2) – 3(1)                  | Спираль из 2N пентагонов                               | $S_N, S_{N/2}$       |
| 3   | 3(2) – 2(1)                  | Спираль из N дипентагонов                              | $S_N, S_{N/2}$       |
| 4   | 4(2) – 1(1)                  | Спираль из N дипентагонов                              | $S_N, S_{N/2}$       |
| Гексагонные наноструктуры $C_{N\{6\}(T)}$ и $S_{N\{6\}(T)}$ |                              |  |                      |
| 1   | 2(1) – 4(2)                  | Лента из N гексагонов                                  | N/mm                 |
| 2   | 2(2) – 4(1)                  | Спираль из 2N гексагонов                               | $S_N, S_{N/2}$       |
| 3   | 3(2) – 3(1)                  | Спираль из N дигексагонов                              | $S_N, S_{N/2}$       |
| 4   | 4(2) – 2(1)                  | Спираль из N дигексагонов                              | $S_N, S_{N/2}$       |

ТАБЛИЦА 4. Топологии связности вершин полигонов и симметрия вероятных циклических лент  $C_{N\{Pg\}(T)}$  и спиральных наноструктур  $S_{N\{Pg\}(T)}$

**Примечание:** \* - симметрия наноструктур описывается точечными группами  $G^3_0$  (для ленточных структур) или цилиндрическими группами  $G^3_1$  (для спиральных структур) [15].

а также симметрия соответствующих им полигонных наноструктур приведена в табл. 6. Симметрия данных базовых наноструктур описывается плоскими кристаллографическими группами  $G_2^2$  в соответствии с обозначениями, принятыми в [15].

## 5.2. Частично заполненные полигонные наноструктуры $P'_{(\Sigma\{Pg\})(T)}$

В случае неполного заполнения центров полигонов существование двумерно–периодических наноструктур с топологически идентичными вершинами полигонов также возможно. В этом случае образуются наноструктуры  $P'_{(\Sigma\{Pg\})(T)}$  с полигонными полостями. Топологии связности вершин правильных полигонов и симметрия производных от полигонных двумерно–периодических структур  $3^6, 4^4$  и  $6^3$  приведены в табл. 7. Представлены также схематические изображения этих структур с минимальными периодами идентичности из полигонов с топологически эквивалентными или близкими по топологии вершинами (рис. 12–14). Схематические изображения наиболее вероятных структур, производных от гетерополигонных сеток, с минимальными периодами идентичности представлены на

| Полигон   | Топологическая характеристика | Внутренний угол* полигона, | Компактность** К |
|-----------|-------------------------------|----------------------------|------------------|
| Тригон    | {3}                           | 60                         | 1                |
| Тетрагон  | {4}                           | 90                         | 1,16             |
| Гексагон  | {6}                           | 120                        | 1,49             |
| Октагон   | {8}                           | 135                        | 1,91             |
| Додекагон | {12}                          | 150                        | 2,58             |

ТАБЛИЦА 5. Топологические характеристики полигонов, предназначенных для построения полигонных сеток

**Примечание:** \* - угол  $\alpha = (n-2)\pi / n$ , где  $n$  - число вершин полигона; \*\*К - компактность полигона определяется как плотность расположения его вершин в Евклидовом пространстве (среднее квадрата расстояния между вершинами), т.е.  $= (n(n-1)d_{min})^{-1} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n d_{ij}$ , где  $d_{ij}$  - расстояние между  $i$ -ой и всеми остальными  $j$ -ми вершинами полигона;  $d_{min}$  - минимальное расстояние между вершинами [6].

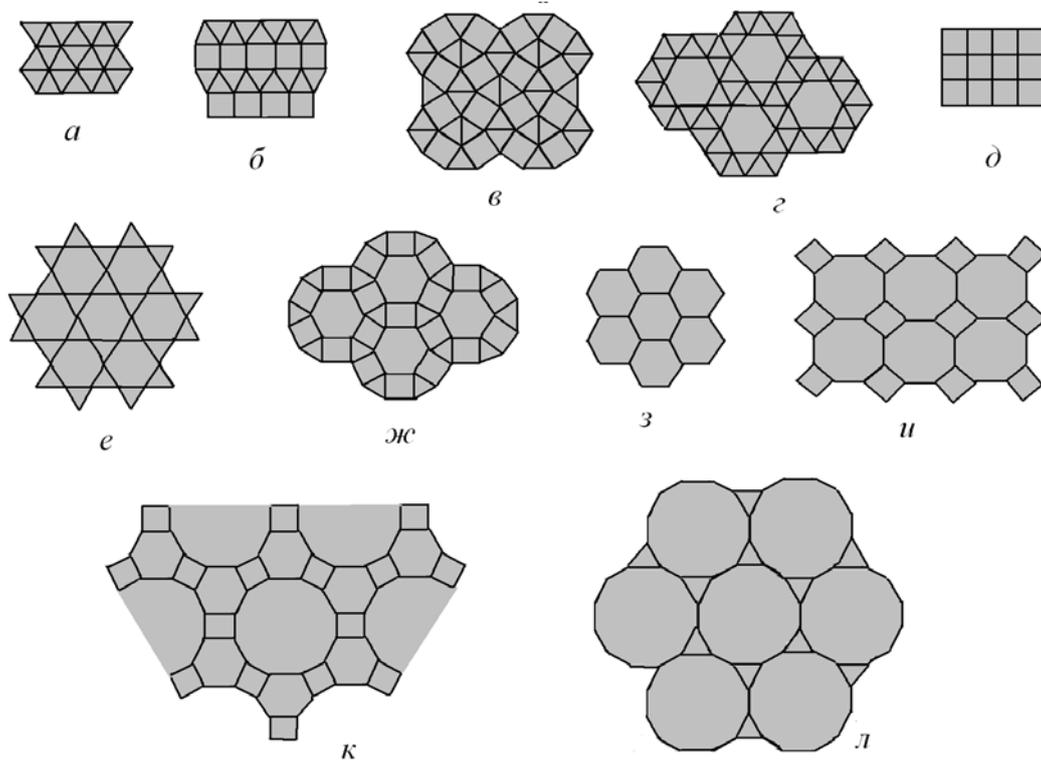


РИС. 11. Изображения фрагментов полигонных сеток с топологией узлов:  $3^6$  (а),  $3^3 4^2$  (б),  $3 4 3^2 4$  (в),  $3^4 6$  (г),  $4^4$  (д),  $3^2 6^2$  (е),  $3 4^2 6$  (ж),  $6^3$  (з),  $8^2 4$  (и),  $12.64$  (к),  $12^2 3$  (л)

| №/№<br>п/п | A | Комбинация<br>полигонов | Топология узлов по-<br>лигонных<br>сеток, T         | Симметрия<br>базовой<br>наноструктуры |
|------------|---|-------------------------|---|---------------------------------------|
| 1          | 6 | 6{3}                    | 3 <sup>6</sup>                                      | p6mm                                  |
| 2          | 5 | 3{3}+2{4}               | 3 <sup>3</sup> 4 <sup>2</sup><br>343 <sup>2</sup> 4 | cm2<br>p4gm                           |
| 3          | 5 | 4{3}+{6}                | 3 <sup>4</sup> 6                                    | p6                                    |
| 4          | 4 | 4{4}                    | 4 <sup>4</sup>                                      | p4mm                                  |
| 5          | 4 | 2{3}+2{6}               | 3 <sup>2</sup> 6 <sup>2</sup>                       | p6mm                                  |
| 6          | 4 | {3}+2{4}+{6}            | 34 <sup>2</sup> 6                                   | p6mm                                  |
| 7          | 3 | 3{6}                    | 6 <sup>3</sup>                                      | p6mm                                  |
| 8          | 3 | 2{8}+{4}                | 8 <sup>2</sup> 4                                    | p4mm                                  |
| 9          | 3 | {12}+{6}+{4}            | 12.64   | p6mm                                  |
| 10         | 3 | 2{12}+{3}               | 12 <sup>2</sup> 3                                   | p6mm                                  |

ТАБЛИЦА 6. Комбинации правильных полигонов, обеспечивающих заполнение плоскости без промежутков, топология узлов плоских сеток и симметрия соответствующих полигонных наноструктур  $P_{\Sigma\{Pg\}(T)}$

**Примечание:** A — общее количество полигонов, сходящихся в одной вершине,  
\* — комбинация 2 содержит две топологически различные полигонные сетки.

| №/№<br>п/п                               | Топология вершин полигонов, T | Топологический<br>коэффициент | Симметрия<br>наноструктуры |
|--|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| Тригонные наноструктуры $P_{\{3\}(T)}$   |                               |                               |                            |
| 1  | 3(6)                          | 1/2                           | p6mm                       |
| 2  | 3(5)                          | 3/5                           | pg                         |
| 3  | 3(4)                          | 3/3                           | p6                         |
| 4  | 3(3)                          | 1                             | p3m1, pmm2                 |
| 5  | 2(3) – 1(2)                   | 7/6                           | pm                         |
| 6  | 1(3) – 2(2)                   | 4/3                           | p3, pm                     |
| 7  | 3(2)                          | 3/2                           | pmm2                       |
| Тетрагонные наноструктуры $P_{\{4\}(T)}$ |                               |                               |                            |
| 1  | 4(4)                          | 1                             | p4mm                       |
| 2  | 1(4) – 3(3)                   | 5/4                           | p4                         |
| 3  | 4(3)                          | 4/3                           | pmm2, p4mm                 |
| 4  | 3(3) – 1(2)                   | 3/2                           | p2                         |
| 5  | 2(3) – 2(2)                   | 5/3                           | p2                         |
| 6  | 4(2)                          | 2                             | p4mm                       |
| 7  | 3(2) – 1(1)                   | 5/2                           | p4                         |
| Гексагонные наноструктуры $P_{\{6\}(T)}$ |                               |                               |                            |
| 1  | 6(3)                          | 2                             | p6mm                       |
| 2  | 4(3) – 2(2)                   | 7/3                           | p6                         |
| 3  | 2(3) – 4(2)                   | 8/3                           | p6mm                       |
| 4  | 6(2)                          | 3                             | p6mm                       |

ТАБЛИЦА 7. Топология и симметрия двумерно-периодических наноструктур из полигонов с топологически идентичными вершинами  $P_{\{Pg\}(T)}$

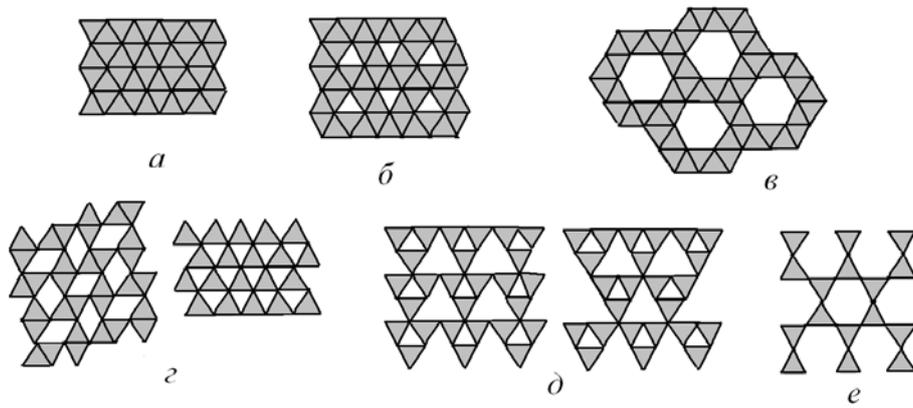


Рис. 12. Фрагменты двумерно-периодических наноструктур  $P_{\{3\}(T)}$  из топологически идентичных тригонов с коэффициентами  $k$ : 1/2 (а), 3/5 (б), 3/4 (в), 1 (г), 7/6 (д), 4/3 (е), 3/2 (ж)

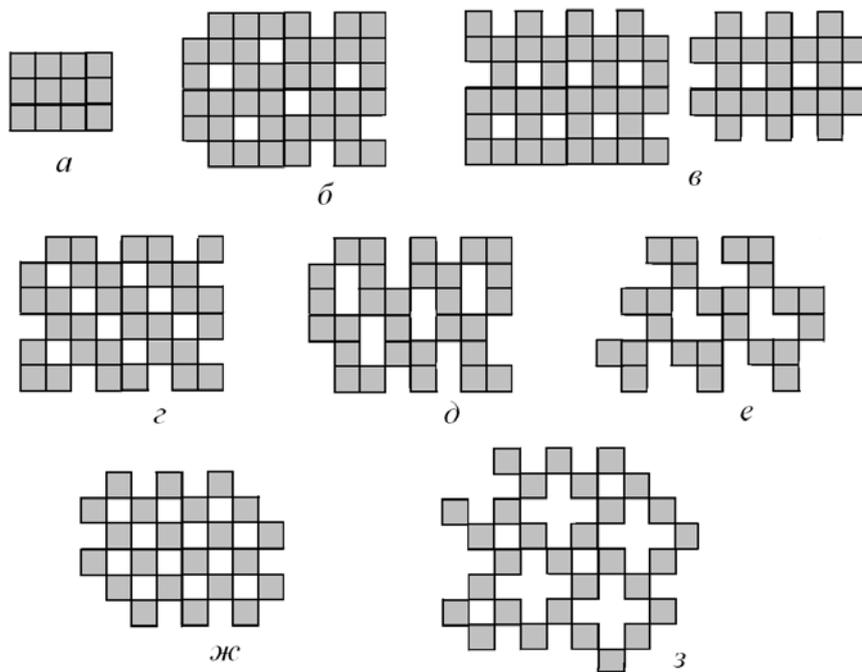


Рис. 13. Фрагменты двумерно-периодических наноструктур  $P_{\{4\}(T)}$  из топологически идентичных тетрагонов с коэффициентами  $k$ : 1 (а), 5/4 (б), 4/3 (в), 3/2 (г), 5/3 (д), 2 (е), 5/2 (ж)

рис. 15 и 16. Топологии связанности вершин правильных и полуправильных полигонов, а также симметрия производных от полигонных двумерно-периодических структур с минимальными периодами идентичности приведены в табл. 8. Симметрия всех полигонных наноструктур  $P'_{(\Sigma\{Pg\})(T)}$ , перечисленных в таблицах 7 и 8, описывается плоскими кристаллографическими группами  $G_2^2$  в соответствии с обозначениями, принятыми в [15].

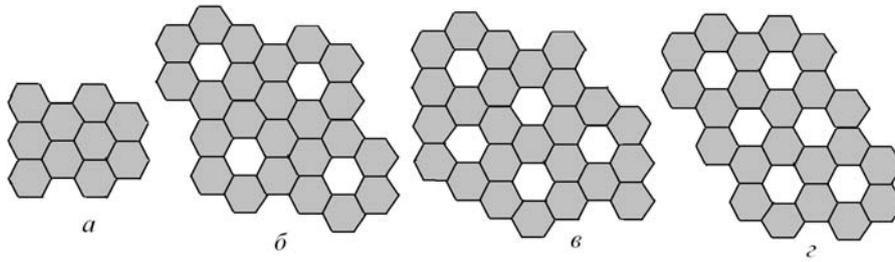


Рис. 14. Фрагменты двумерно-периодических наноструктур  $P_{\{6\}(T)}$  из топологически идентичных гексагонов с коэффициентами  $k$ : 2 (а),  $7/3$  (б),  $8/3$  (в), 3 (г)

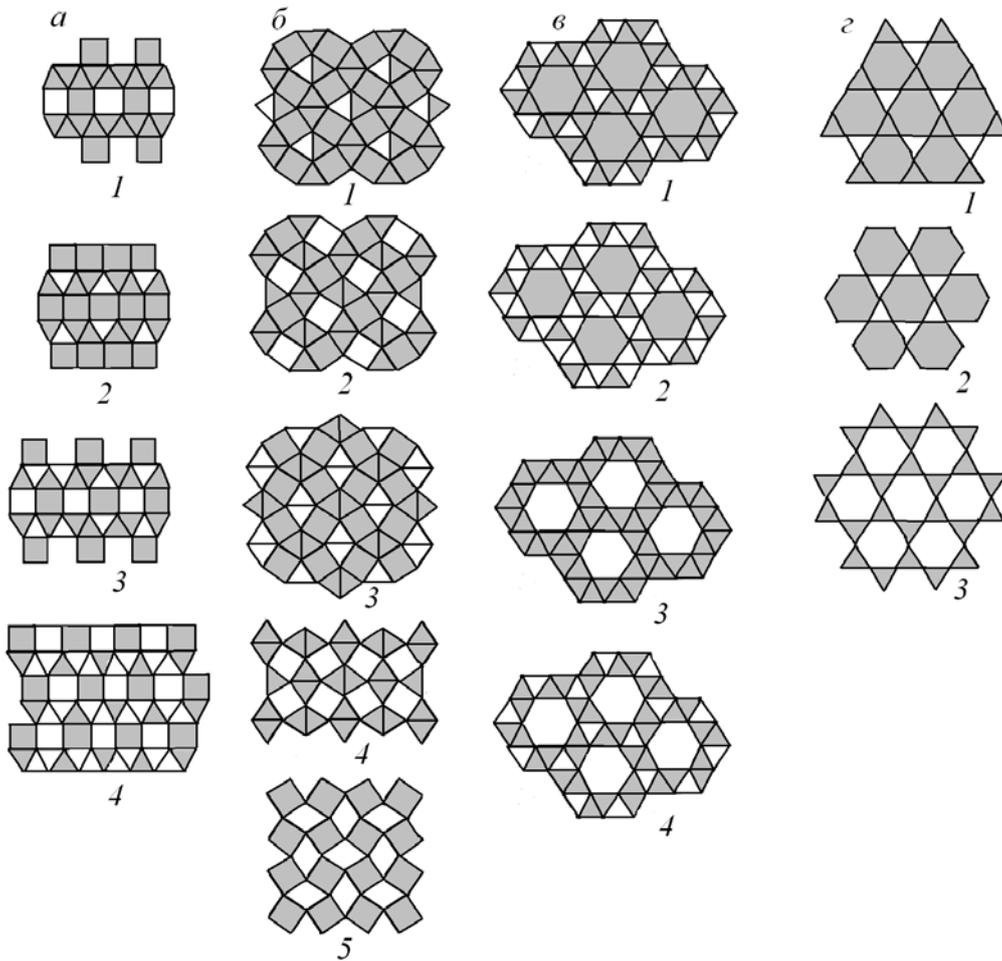


Рис. 15. Фрагменты двумерно-периодических полигонных наноструктур  $P_{\Sigma\{Pg\}(T)}$  с топологически идентичными или близкими узлами образующихся двумерных сеток, производных от полигонных сеток:  $3^34^2$  (а),  $343^24$  (б),  $3^46$  (в),  $3636$  и  $3^26^2$  (г)

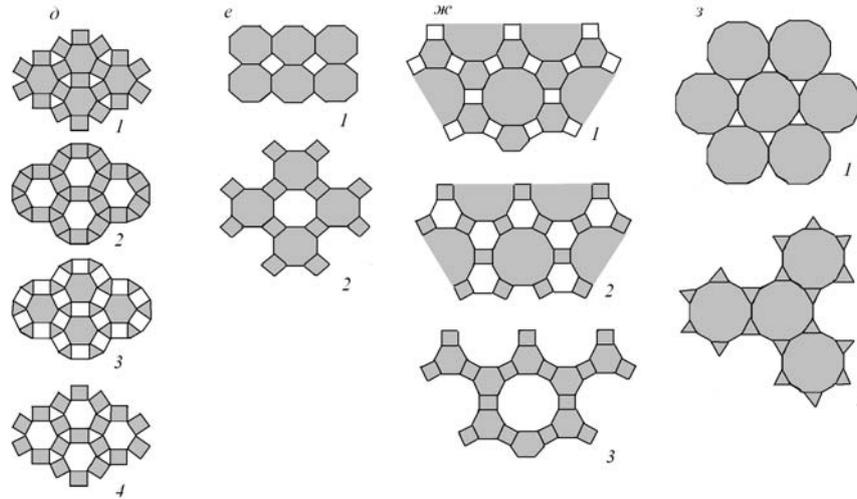


Рис. 16. Фрагменты двумерно-периодических полигонных наноструктур  $P_{\Sigma\{Pg\}(T)}$  с топологически идентичными или близкими узлами образующихся двумерных сеток, производных от полигонных сеток:  $34^26$  (д),  $8^24$  (е),  $12.64$  (ж),  $12^23$  (з)

### 5.3. Полиэдрические наноструктуры $P_{(\Sigma\{Ph\})(T)}$

Рассмотрим возможность вывода полиэдрических наноструктур  $P_{(\Sigma\{Ph\})(T)}$  на основе анализа известных комбинаций изогонов, полностью заполняющих трехмерное пространство [10]. Из 28 возможных комбинаций для заполнения полиэдрического слоя формально подходят только комбинации с четным количеством вполне определенных правильных и полуправильных полиэдров–изогонов (табл. 9). Таких комбинаций всего 11 (табл. 10), и каждая из них соответствует двумерной дважды периодической наноструктуре из изогонов с топологически идентичными или близкими по топологии связности вершинами. Следует отметить, что в табл. 10 не входят еще 4 комбинации, содержащие кубооктаэдр  $\{3434\}$  и усеченные тетраэдр  $\{366\}$ , октаэдр  $\{466\}$  и кубооктаэдр  $\{468\}$ . Данные комбинации соответствуют не плоским, а гофрированным полиэдрическим слоям.

## 6. Обсуждение результатов модулярного дизайна

### 6.1. Базовые совокупности атомов

Напомним, что в общем случае базовая совокупность атомов это упорядоченная совокупность атомов, геометрические центры которых занимают одну вполне определенную правильную систему точек некоторой группы симметрии.

*6.1.1. Одномерные базовые совокупности атомов.* Среди полученных выше одномерно-периодических полигонных наноструктур только две соответствуют одномерным базовым совокупностям атомов. В данном случае это тригонная наноструктура  $L_{\{3\}(3(3))}$  (см. табл. 1) с топологией связности вершин  $3(3)$  и симметрией группы  $G^2_1 = t:2 \cdot a$ , а также тетрагонная наноструктура  $L_{\{4\}(4(2))}$  (см. табл. 1) с топологией связности вершин  $4(2)$  и симметрией группы  $G^2_1 = t:2 \cdot m$ . Отметим, что тригонная наноструктура  $L_{\{3\}(3(2))}$  (см. табл. 1) с топологией связности вершин  $3(2)$  и симметрией группы  $G^2_1 = t:2 \cdot m$  не соответствует базовой совокупности атомов, т.к. вершины в этой двойной цепочке тригонов относятся к двум неэквивалентным типам узлов одномерно-периодической решетки.

| Характеристики базовой наноструктуры | Производные наноструктуры с частичным заполнением |           |
|--------------------------------------|---|-----------|
|                                      | Топология узлов сеток, T                          | Симметрия |
| а) сетка 33344 (сmm2)                | 1. (333□4)  | pm        |
|                                      | 2. (33□44)  | сmm2      |
|                                      | 3. (33□4□)  | pm        |
|                                      | 4. (3□□□4 + □3□□4 + □□3□4)                        | p1        |
| б) сетка 34334 (p4gm)                | 1. (34334) + (343□4 + 34□34 + □4334)              | pm        |
|                                      | 2. (3□334 + 3433□)                                | p4gm      |
|                                      | 3. (□4334) + (3433□)                              | pmm2      |
|                                      | 4. (3□33□)  | p4gm      |
|                                      | 5. (□4□□4)  | p4gm      |
| в) сетка 33336 (p6)                  | 1. (33□36)  | p6        |
|                                      | 2. (□□3□6)  | p6        |
|                                      | 3. (3333□)  | p6        |
|                                      | 4. (33□3□)  | p6        |
| г) сетка 3636 (p6mm)                 | 1. (36□6)   | p3m1      |
|                                      | 2. (□6□6)   | p6mm      |
|                                      | 3. (3□3□)   | p6mm      |
| д) сетка 3464 (p6mm)                 | 1. (□464)   | p6mm      |
|                                      | 2. (3464)   | p6mm      |
|                                      | 3. (3□6□)   | p6mm      |
|                                      | 4. (□4□4)   | p6mm      |
| е) сетка 488 (p4mm)                  | 1. (□88)  | p4mm      |
|                                      | 2. (4□8)  | p4mm      |
| ж) сетка 46.12 (p6mm)                | 1. (□6.12)  | p6mm      |
|                                      | 2. (4□.12)  | p6mm      |
|                                      | 3. (46□)  | p6mm      |
| з) сетка 3.12.12 (p6mm)              | 1. (□12.12)                                       | p6mm      |
|                                      | 2. (3.12.12) + (3□.12)                            | p6mm      |

ТАБЛИЦА 8. Топология и симметрия двумерных гетерополигональных наноструктур (сеток) с топологически идентичными или близкими по топологии узлами  $P_{\Sigma\{Pg\}(T)}$

**Примечание:** Символ □ означает вакантный полигон.

Производными от названных выше двух наноструктур являются циклические ленты  $C_{N\{3\}(3(3))}$  из  $2N$  тригонов  $3(3)$  и ленты  $C_{N\{4\}(4(2))}$  из  $N$  тетрагонов  $4(2)$  с симметриями групп  $G^3_0 = N/m$  (см. табл. 2), которые, по-видимому, соответствуют локальным базовым совокупностям атомов. Отметим, что спиральные одномерно-периодические наноструктуры из полигонов с топологически идентичными вершинами отсутствуют.

Формально можно считать, что базовым совокупностям атомов соответствуют и множества вершин изолированных  $n$ -гонов с топологиями  $n(1)$  (наноструктуры 1 при  $n = 3 - 6$ , см. табл. 1), симметрии которых описываются одной из групп бордюров  $G^2_1$ .

Среди полиэдрических одномерно-периодических наноструктур базовым совокупностям атомов соответствуют вершины цепочки тетраэдров  $4(2)$  ( $L_{\{333\}(4(2))}$ ), обладающей симметрией группы стержней  $G^3_1 = t\ 2/m$  и являющейся производной от ленты из тетрагонов  $L_{\{4\}(4(2))}$  с аналогичной топологией связанности вершин.

| Название и обозначение            | k  | g  | l  | $\alpha$ | $\beta_i$  | K     |
|-----------------------------------|----|----|----|----------|--|-------|
| 1. Тетраэдр {333}                 | 4  | 4  | 6  | 3        | $(\pi/3)+2\delta; (\pi/3)+2\delta; (\pi/3)+2\delta$                      | 1,000 |
| 2. Тригональная призма {344}      | 6  | 5  | 9  | 6        | $(\pi/3); (\pi/2); (\pi/2)$  | 1,168 |
| 3. Октаэдр {3333}                 | 6  | 8  | 12 | 8        | $(2\pi/3)-2\delta; (2\pi/3)-2\delta, (2\pi/3)-2\delta; (2\pi/3)-2\delta$ | 1,084 |
| 4. Куб {444}                      | 8  | 6  | 12 | 9        | $(\pi/2); (\pi/2); (\pi/2)$  | 1,286 |
| 5. Усеченный тетраэдр {366}       | 12 | 8  | 18 | 11       | $(\pi/3)+2\delta; (\pi/3)-2\delta; (\pi/3)-2\delta$                      | 1,682 |
| 6. Гексагональная призма {644}    | 12 | 8  | 18 | 12       | $(2\pi/3); (\pi/2); (\pi/2)$   | 1,589 |
| 7. Октагональная призма {844}     | 16 | 10 | 24 | 13,5     | $(3\pi/4); (\pi/2); (\pi/2)$   | 1,946 |
| 8. Кубооктаэдр {3434}             | 12 | 14 | 24 | 14       | $(2\pi/3)+\delta; (2\pi/3)+\delta,; (2\pi/3)+\delta; (2\pi/3)+\delta$    | 1,467 |
| 9. Додекагональная призма {12.44} | 24 | 14 | 36 | 15       | $(5\pi/6), (\pi/2), (\pi/2)$   | 2,613 |
| 10. Усеченный октаэдр {466}       | 24 | 14 | 36 | 18       | $(2\pi/3)-2\delta; (2\pi/3)+2\delta, (2\pi/3)+2\delta$                   | 2,272 |
| 11. Усеченный кубооктаэдр {468}   | 48 | 26 | 72 | 22,5     | $(2\pi/3)-\delta; (3\pi/4), (5\pi/6)-\delta$                             | 3,190 |

ТАБЛИЦА 9. Топологические характеристики полиэдров-изогонов, используемых для получения плотных полиэдрических слоев

**Примечание:** k, g, l - соответственно число вершин, граней и ребер изогона;  $\alpha$ - телесный угол в единицах  $(18/\pi)$ ;  $\beta_i$  - двугранные углы (угол  $\delta = 5^{\circ}16'$ ); K - компактность изогона. Рядом с названием изогона указана его вершинная топология.

Таким образом, установлено, что одномерно–периодическим базовым совокупностям атомов соответствуют вершины двух полигонных наноструктур (тригонной 3(3) и тетрагонной 4(2)) и одна тетраэдрическая 4(2) наноструктура. Отметим, что при полном или частичном заполнении геометрических центров полигонов или тетраэдров атомами другого сорта для указанных наноструктур могут быть получены серии идеализированных структурных типов, которые будут соответствовать дискретному ряду составов в интервале от AX до AX<sub>4</sub>, где А – центрирующий полигон атом. Однако, топологическая идентичность вершин заполненных полигонов или тетраэдров сохраняется только для составов AX и AX<sub>3</sub> (в случае тригонных) и AX<sub>2</sub> и AX<sub>4</sub> (в случае тетрагонных и тетраэдрических наноструктур).

*6.1.2. Двумерные базовые совокупности атомов.* Все полученные выше двумерные полностью заполняющие пространство полигонные наноструктуры (сетки Шлефли, см. табл. 6) соответствуют одиннадцати двумерным базовым совокупностям атомов. Среди производных от них полигонных наноструктур с частичным заполнением пространства (см. табл. 7 и 8) большинство плоских сеток характеризуется топологически эквивалентными узлами и также соответствуют определенному многообразию двумерных базовых совокупностей атомов. Эти совокупности атомов (всего их 29, см. табл. 7 и 8) можно считать производными от одиннадцати базовых совокупностей атомов, соответствующих сеткам Шлефли.

Необходимо отметить, что топология узлов сеток, в том числе и некоторых гетерополигонных, которая отличается только направлением чередования сходящихся в них полигонов (по часовой стрелке или против), считается одинаковой, т.к. данные узлы связаны определенными элементами симметрии группы G<sub>2</sub><sup>2</sup> (плоскостями m или g).

Таким образом, все многообразие двумерных совокупностей атомов, соответствующих полигонным наноструктурам  $P_{\{Pg\}(T)}$ , сводится к 11 базовым совокупностям и 29 производным от них (всего 40 однослойных совокупностей атомов).

Из полученных двенадцати двумерных полиэдрических наноструктур одиннадцати (комбинации 2–11, см. табл. 10) соответствуют 11 двуслойных двумерных базовых совокупностей атомов. Кроме того, существуют 29 производных от них совокупностей атомов, основанных на частично заполняющих полиэдрический слой полиэдрах. Все эти совокупности атомов имеют призматическое строение (призмы  $\{n44\}$  с  $n = 3, 4$  и  $6$  или их комбинации с учетом также октагональной и додекагональной призм) и находятся во взаимнооднозначном соответствии с представленными выше двумерными совокупностями атомов, полученными для двумерных полигонных наноструктур.

| №№<br>п/п | A | Комбинации изогонов         | Топология вершин, T | Симметрия*    |
|-----------|---|-----------------------------|---------------------|---------------|
| 1         | 7 | $4\{333\}+3\{3333\}$        | 4(4), 6(3)          | p3m1          |
| 2         | 6 | $6\{344\}$                  | 6(6)                | p6mm          |
| 3         | 5 | $4\{344\}+\{644\}$          | 6(4), 12(1)         | p6            |
| 4         | 5 | $3\{344\}+2\{444\}$         | 6(3), 8(2)          | pmm2,<br>p4gm |
| 5         | 4 | $4\{444\}$                  | 8(4)                | p4mm          |
| 6         | 4 | $2\{344\}+2\{644\}$         | 6(2), 12(2)         | p6mm          |
| 7         | 4 | $\{344\}+2\{444\}+\{644\}$  | 6(1), 8(2), 12(1)   | p6mm          |
| 8         | 3 | $3\{644\}$                  | 12(3)               | p6mm          |
| 9         | 3 | $2\{844\}+\{444\}$          | 16(2), 8(1)         | p4mm          |
| 10        | 3 | $\{12.44\}+\{644\}+\{444\}$ | 24(1), 12(1), 8(1)  | p6mm          |
| 11        | 3 | $2\{12.44\}+\{344\}$        | 24(2), 6(1)         | p6mm          |

ТАБЛИЦА 10. Комбинации правильных и полуправильных изогонов, полностью заполняющих пространство в полиэдрическом слое, и симметрия соответствующих им базовых полиэдрических наноструктур  $P_{\Sigma\{Ph\}(T)}$

**Примечание:** A — общее количество полигонов, сходящихся в одной вершине.

Однако для октаэдрической наноструктуры  $P_{(8\{333\}+6\{3333\})(T)}$  (комбинация 1, см. табл. 10), которые тоже являются двумерной базовой совокупностью атомов, связи с вероятными ее производными совокупностями атомов более сложные. Эта наноструктура порождает три группы частично заполняющих пространство наноструктур с топологически эквивалентными вершинами полиэдров: октаэдрическую группу (2 наноструктуры), тетраэдрическую группу (3 наноструктуры) и собственно октаэдрическую группу (5 наноструктур, исключая базовую) [10].

Таким образом, все многообразие двумерных совокупностей атомов, соответствующих полиэдрическим наноструктурам, сводится к 12 базовым совокупностям атомов и 39 производным от них (всего 51 двуслойная совокупность атомов).

Следует отметить, что выше рассматривались только изолированные двумерные полиэдрические наноструктуры. При рассмотрении неизоллированных полиэдрических наноструктур, т.е. как фрагментов трехмерных структур веществ, используется критерий топологической эквивалентности самих полиэдров, а не их вершин. В этом случае число вероятных двумерных полиэдрических наноструктур существенно увеличивается. В частности, для октаэдрических наноструктур возможно 14 различных неизоллированных слоев

из топологически идентичных октаэдров при определенных вариантах их сочленения в трехмерной структуре (при этом топология вершин октаэдра может быть разной) [20, 21]. Из них только два варианта октаэдрических структур описываются октаэдрами с топологически идентичными вершинами.

При полном или частичном заполнении геометрических центров полигонов или полиэдров атомами другого сорта, отличного от атомов в вершинах, для двумерных наноструктур могут быть получены серии идеализированных слоистых структурных типов, составы которых будут соответствовать дискретному ряду  $AX_K$  (где А – центральный атом, К – топологический коэффициент, характеризующий отношение атомов ( $n_X/n_A$ ) в формульной единице вещества).

## 6.2. Сконструированные наноструктуры как строительные блоки известных структур веществ. Примеры

Одномерно–периодические полигонные наноструктуры  $L_{\{Pg\}(T)}$  в виде изолированных полигонов или блоков из них, полигонных цепочек или полос, а также плоские полигонные циклические наноструктуры  $C_{\{Pg\}(T)}$  реализуются в виде изолированных или неизолированных фрагментов – модулей слоистых и каркасных кристаллических структур веществ [12, 22–38]. В частности, изолированные полигоны имеются в структурах молекулярных кристаллов: в виде молекул серы  $S_n$  ( $n = 6–10, 12, 15$ ), в виде молекул  $S_5Se_3$  и  $S_k(NH)_{8-k}$  ( $k = 2–6$ ), ненасыщенных углеводородных молекул  $C_nH_n$  ( $n = 4–6, 8$ ) [12]. Изолированные полигоны встречаются в кристаллических структурах боратов, карбонатов и нитратов в виде соответствующих треугольных анионов  $BO_3^{3-}$ ,  $CO_3^{2-}$  и  $NO_3^-$ , а также в структурах соединений, содержащих квадратный комплексный анион  $[MeCl_4]^{2-}$  ( $Me = Cu, Co, Pd, Pt$ ) [12, 22, 23]. Изолированные блоки из полигонов вида  $C_nH_n$  входят в структуры металлоорганических соединений состава  $Me(CO)_k(C_nH_n)_l$  ( $k + l = 4, 6$ ;  $n = 5, 6$ ) и  $Me(C_5H_5)_n$  ( $n = 2–4$ ), а блоки из двух взаимно перпендикулярных пентагонов – в структуру пентасилоксана состава  $Si_5O_6(CH_3)_8$  [12, 22]. Изолированные углеродсодержащие полигоны и полигонные блоки являются элементами вторичных структурных единиц высокопористых и прочных каркасов большого множества металлоорганических соединений [12, 24–30].

Изолированные полигонные цепочки  $L_{\{Pg\}(T)}$  встречаются в структурах ряда веществ: в виде линейных метаборат–ионов  $(BO_2)_n^{n-}$  с топологией тригонов  $2(2)–1(1)$  в метаборатах, цепочки комплексных ионов  $[Me^z(SCN)_4]_n^{z-n}$  с топологией тетрагонов  $2(2)–2(1)$  в тиоцианатах, а также гексагональных лент (из гексагонов  $4(2)–2(1)$ ) в некоторых сульфатах [12, 23]. Неизолированные полигонные цепочки  $L_{\{6\}(6(3))}$  из гексагонов  $6(3)$  реализованы в структурных модификациях графита, кремния, германия и сером олове, в «сэндвичевых» структурах  $Me_xC_6$  и  $Me_2(C_8H_8)_3$ , а также являются элементами плоских и гофрированных сеток и трехмерных каркасов структур силицидов вида  $MeSi_2$  и слоистых структур боридов  $MeB_2$  [1, 31–34]. Ленты из гетероциклических полигонов имеются в структурных модификациях карбида кремния  $SiC$ , сульфида цинка  $ZnS$ , нитрида бора  $BN$ , в структурах соединений вида  $(BNRX)_3$  ( $R = H, CH_3, Cl$ ;  $X = H, F, Cl$ ) и  $(BNRX)_4$  ( $R = C(CH_3)_3, X = NCS$ ) [12, 32, 33].

Циклические полигонные наноструктуры  $C_{N\{Pg\}(T)}$  в структурах молекулярных веществ представлены в виде гомоциклических молекул  $B_3O_3(OH)_3$ ,  $As_3(CO)_{12}$ ,  $(EX)_n$  ( $n = 4–6$ ;  $E = P, As$ ;  $X = CF_3, CH_3, C_6H_5$ ),  $B_nO_{2n-1}$  ( $n = 2, 3, 6$ ) и  $B_{5n}O_{9n-1}$  ( $n = 1, 2$ ) или гетероциклических молекул  $(SSiCl_2)_2$ ,  $(BNH_2)_3$ ,  $(BNCl_2)_4$ ,  $(PNCl_2)_n$  ( $n = 3–5$ ), а также ионов  $B_3O_6^{3-}$ ,  $(SN)_n^{n-4}$  ( $n = 3–5$ ), в структурах полисиланов  $Si_n(CH_3)_{2n-2}$  ( $n = 7–10$ ),  $Si_n(CH_3)_{2n}$  ( $n = 5–8$ ) и полисилоксанов  $(C_6H_5)_nSi_nO_{1,5n}$  ( $n = 8, 14$ ), в структурах комплексных соединений в

виде циклических комплексов, в частности  $[\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_{16}(\text{OH})_8]^{z-8}$  и  $(\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}_2)_6$  [12, 21]. Они являются элементами вторичных структурных единиц жестких каркасов множества металлоорганических [24, 28–30] и некоторых неорганических соединений [12, 35–39].

Необходимо отметить, что полигонные наноструктуры (как сами полигоны, так и полигонные ленты, спирали и т.д.) являются строительными элементами при формировании различных наноструктур с евклидовой метрикой, наноструктур с метрикой геометрии Лобачевского (фуллеренов и фуллереноподобных наночастиц) и метрикой геометрии Римана (например, шварцитов) [40–43] (рис. 17).

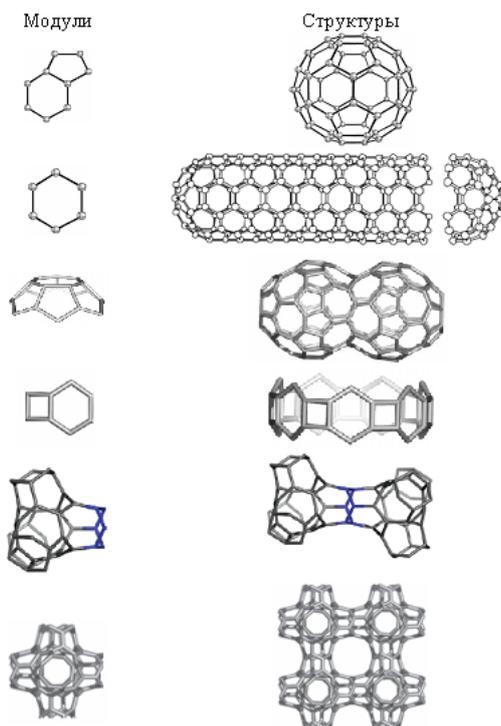


Рис. 17. Модульное строение некоторых наноструктур

Цепочки и циклические наноструктуры из некомпланарно расположенных полигонов, а также полиэдрические цепочки и циклы, производные от соответствующих плоских полигонных структур, реализуются в виде изолированных или неизолированных структурных модулей полиэдрических слоев кристаллических структур веществ [12, 21–23, 44–57]. В качестве примеров можно привести известные различные комбинации  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров: изолированные ортосиликат-ионы  $\text{SiO}_4^{4-}$  (4(1)), диортосиликат-ионы  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  (3(1)–1(2)), кольца  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$  (2(1)–2(2),  $n = 3, 4, 6, 8, 12$ ), бициклические наноструктуры  $\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n}$  (1(1)–3(2),  $n = 3, 4, 6$ ), линейные и винтовые цепочки  $(\text{SiO}_3)_n^{2-}$  (2(1)–2(2)), неизолированные циклические фрагменты  $\text{Si}_6\text{O}_{12}$  из тетраэдров 4(2) и неизолированные цепочки из таких же тетраэдров в каркасах структурных модификаций кремнезема и их заполненных структурах (в частности, алюмосиликатах) [12, 44 – 49].

Известны также изолированные полиэдрические блоки вида  $\text{V}_n\text{H}_n$  ( $n = 6, 8 - 12$ ) и неизолированные полиэдрические цепочки из тетраэдров 4(2) и октаэдров 6(2) в структурах цианидов  $\text{Me}(\text{CN})_n$  ( $\text{Me} - \text{Cd}, \text{Zn}; n = 2, 4$ ), карбонилы  $\text{Me}(\text{CO})_6$  ( $\text{Me} - \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ), в тиоцианатах  $[\text{Me}^z(\text{SCN})_n]^{z-n}$  ( $n = 4, 6$ ) и изотиоцианатах с анионами вида  $[\text{Me}^z(\text{NCS})_4]^{z-4}$  и  $[\text{Me}^z(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^{z-4}$  [12]. В работах [12, 24–30, 35–37, 44–48] описаны неизолированные

полиэдрические наноструктуры как элементы вторичных структурных единиц каркасных низкопористых и высокопористых структур, в частности,  $n$ -членные циклические ( $n = 4, 6, 8$ ) и  $2n$ -членные бициклические ( $n = 4, 6$ ) наноструктуры состава  $T_nO_{2n}$  ( $T - Al, Si$ ) в структурах цеолитов, полевых шпатов и ультрамаринов.

Полиэдрические спирали  $S_{N\{Ph\}(T)}$  присутствуют практически во всех структурах сложных веществ, симметрия которых описывается пространственными группами, содержащими винтовые оси 3, 4 или 6 порядка. На рис. 18 показаны двойные спирали в структуре шпинели  $S_{4\{333\}(4(1))}$  и  $S_{4\{444\}(6(1)+2(2))}$  (а, б) и две спирали  $S_{4\{333\}(2(2)+2(1))}$  в структуре кварца  $SiO_2$  (в, г). В структуре шпинели состава  $AB_2O_4$  они образованы  $AO_4$ -тетраэдрами и  $B_4O_4$ -гексаэдрами, а в структуре кварца –  $SiO_4$ -тетраэдрами [58].

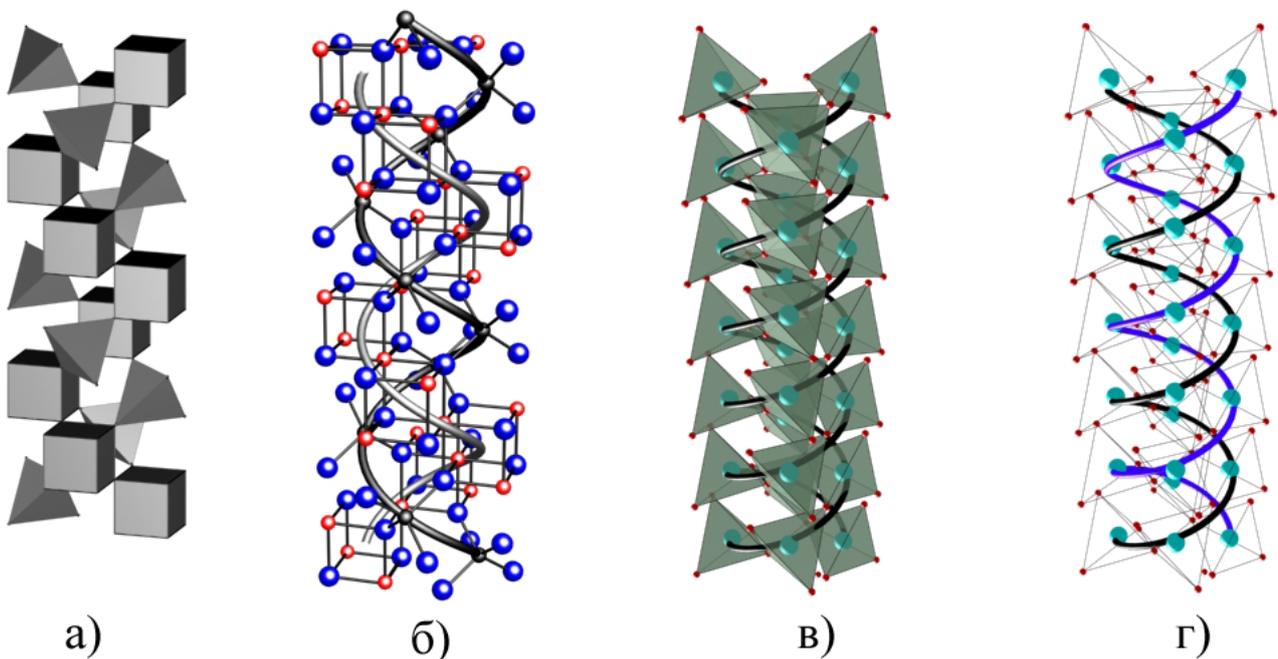


Рис. 18. Двойные полиэдрические спирали  $S_{4\{333\}(4(1))}$  и  $S_{4\{444\}(6(1)-2(2))}$  в структуре шпинели (а, б) и  $S_{4\{333\}(2(1)-2(2))}$  в структуре кварца (в, г) [42]

Таким образом, на основе анализа известных структур веществ установлено, что практически все рассмотренные выше одномерно-периодические наноструктуры в основном присутствуют в них в виде неизолированных структурных фрагментов наноструктур более высокой мерности, в частности, двумерных дважды периодических наноструктур. При этом наноструктурные элементы (полигоны или полиэдры) обычно имеют топологически близкие вершины. Отметим небольшое количество одномерно-периодических наноструктур (как фрагментов структур более высокой мерности), которые по топологии соответствуют одной из трех выведенных выше базовых совокупностей атомов (тригонной 3(3), тетрагонной 4(2) и тетраэдрической 4(2)).

### 6.3. Апробация модулярного дизайна наноструктур

6.3.1. *Примеры вероятных изолированных наноструктур  $Ci_{N\{333\}(T)}$  и  $Sp_{N\{333\}(T)}$  из  $SiO_4$ -тетраэдров.* В работе [59] обсуждаются процедура и результаты комбинаторного моделирования вероятных кремнийсодержащих фрагментов, представляющих собой наночастицы  $Ci_{N\{333\}(T)}$  сферической или наночастицы  $Sp_{N\{333\}(T)}$  цилиндрической формы с условным

диаметром сечения 0,6–2 нм. Предполагается возможность их образования при трении поверхности композиционных покрытий на основе жидкого стекла, состав которой представлен в основном силикатами – веществами, содержащими ортосиликат–ион  $\text{SiO}_4^{4-}$  или другие кремнийсодержащие ионы, в частности  $[\text{Si}_n\text{O}_{2n+1}]^{2-}$  ( $n = 1 - 4, \infty$ ),  $[\text{Si}_n\text{O}_{3n-1}]^{2(n-1)-}$  ( $n = 1 - 6, \infty$ ) [12, 60].

| Топология тетраэдра, T          | Топологический коэффициент, k | Наноструктура                 |            |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------|
|                                 |                               | Состав                        | Симметрия  |
| 4(1)                            | 4                             | $\text{SiO}_4$                | 43m        |
| 3(1)-1(2)                       | 7/2                           | $\text{Si}_2\text{O}_7$       | 3m         |
| 3(1)-1(3)                       | 10/3                          | $\text{Si}_3\text{O}_{10}$    | 3m         |
| 3(1)-1(4)                       | 13/4                          | $\text{Si}_4\text{O}_{13}$    | 3m         |
| 2(1)-2(2)                       | 3                             | $\text{SiO}_3$                | mm2        |
| 2(1)-1(2)-1(3)                  | 17/8                          | $\text{Si}_8\text{O}_{17}$    | m          |
| 2(1)-1(2)-1(4)                  | 11/4                          | $\text{Si}_4\text{O}_{11}$    | m          |
| 2(1)-2(3)                       | 8/3                           | $\text{Si}_3\text{O}_8$       | mm2        |
| 2(1)-1(3)-1(4)                  | 31/12                         | $\text{Si}_{12}\text{O}_{31}$ | m          |
| 2(1)-2(4); 1(1)-3(2)            | 5/2                           | $\text{Si}_2\text{O}_5$       | mm2, 3m    |
| 1(1)-2(2)-1(3)                  | 7/3                           | $\text{Si}_3\text{O}_7$       | m          |
| 1(1)-2(2)-1(4)                  | 9/4                           | $\text{Si}_4\text{O}_9$       | m          |
| 1(1)-1(2)-2(3)                  | 13/6                          | $\text{Si}_6\text{O}_{13}$    | m          |
| 1(1)-1(2)-1(3)-1(4)             | 25/12                         | $\text{Si}_{12}\text{O}_{25}$ | 1          |
| 4(2); 1(1)-3(3); 1(1)-1(2)-2(4) | 2                             | $\text{SiO}_2$                | 43m, 3m, m |
| 1(1)-2(3)-1(4)                  | 23/12                         | $\text{Si}_{12}\text{O}_{23}$ | m          |
| 3(2)-1(3)                       | 11/6                          | $\text{Si}_6\text{O}_{11}$    | 3m         |
| 1(1)-3(4); 3(2)-1(4)            | 7/4                           | $\text{Si}_4\text{O}_7$       | 3m, 3m     |
| 2(2)-2(3)                       | 5/3                           | $\text{Si}_3\text{O}_5$       | mm2        |
| 2(2)-2(4); 1(2)-3(3)            | 3/2                           | $\text{Si}_2\text{O}_3$       | mm2, 3m    |

ТАБЛИЦА 11. Характеристики соединенных вершинами  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров в вероятных наноструктурах

Результаты анализа возможных топологий тетраэдров, соединяющихся между собой в предполагаемых фрагментах только вершинами, приведены в табл. 11. Состав тетраэдрических комплексов изменяется от  $\text{Si}_2\text{O}_7$  (простой димер), до  $\text{Si}_{2n}\text{O}_{3n}$ , характеризующего каркасные объединения  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров. Образующиеся при этом гомологические ряды наночастиц соответствуют определенному закону объединения тетраэдров. Например, в ряду  $\text{Si}_n\text{O}_{2(n+1)}$  ( $n = 1-6, 8, 12, 24, \infty$ ) возрастает число тетраэдров, сходящихся в одной вершине. Топология их при этом изменяется от 4(1) до 4(2) или 1(1)-1(2)-2(4). Однако для группы гомологических рядов состава  $\text{Si}_{mn}\text{O}_{m(2n+1)}$  ( $m = 3, 4, 6, 8, 12; n = 1, 2$ ) закономерность другая. Если при  $n = 1$  общая формула характеризует образование циклических полимеров  $\text{Si}_{m\{333\}(2(1)+2(2))}$  с одинаковой топологией 2(1)-2(2) всех тетраэдров, то при  $n = 2$  возможно уже два варианта объединения двух циклических полимеров вида  $\text{Si}_{2m\{333\}(T)}$ : 1) с образованием топологически идентичных тетраэдров 1(1)-3(2) состава  $\text{Si}_{2m}\text{O}_{5m}$ ; 2) с образованием тетраэдров с топологиями 1(1)-2(2)-1(3) и 2(1)-2(3), дающими тот же усредненный состав  $\text{Si}_{2m}\text{O}_{5m}$ , но с возможностью последующего присоединения аналогичных

циклических полимеров, образованием тетраэдров с топологией 1(1)–3(3) и асимптотическим приближением общего состава при  $n \rightarrow \infty$  к составу  $\text{SiO}_2$ . Во втором случае процесс объединения сопровождается образованием нанотрубок  $\text{Si}_{N\{333\}(T)}$  с диаметром, характерным для соответствующего размера полимера, и ее длиной, пропорциональной числу этих циклических полимеров.

Другой пример укрупнения структурного фрагмента обусловлен усложнением вершинного элемента изогона: переход от «изогональной» базовой совокупности тетраэдров (тетраэдр, куб) к ее усеченной форме ( $\{333\} \rightarrow \{366\}$  или  $\{444\} \rightarrow \{368\}$ ) [12]. Более крупные наноструктуры характеризуются тем же составом  $\text{Si}_{2m}\text{O}_{5m}$ , что и исходные, так как топология  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров остается неизменной: 1(1)–3(2). Последующее укрупнение вершинного элемента приводит к появлению тетраэдров с топологией 1(1)–2(2)–1(3), а затем и 1(1)–3(3), что изменяет состав наноструктуры от  $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$  до  $\text{Si}_{24}\text{O}_{58}$ , затем  $\text{Si}_{40}\text{O}_{94}$ ,  $\text{Si}_{60}\text{O}_{138}$ , и т.д., приближая его стехиометрический состав к  $\text{SiO}_2$ .

Учитывая вероятную топологию  $\text{SiO}_4$ -тетраэдра (см. табл. 11) можно предположить, что возможные варианты объединения тетраэдров с образованием достаточно компактных модулей и блоков исчерпываются тетраэдрическими комплексами, основанными на КПУ и ГПУ базовых тетраэдров. Примеры таких объединений можно увидеть в процессе образования «супертетраэдров» из 4, 10, 20 и 35 базовых тетраэдров, а также их возможных производных усеченных форм, включающих 6, 16, 19 и 31 базовый тетраэдр (табл. 12).

| Название наночастицы  | Состав                        | Средняя топологический коэффициент для тетраэдров, $\langle k \rangle$ | Симметрия наночастицы | Диаметр $\langle d \rangle$ , нм |
|-----------------------|-------------------------------|--|-----------------------|----------------------------------|
| Базовый 1-тетраэдр    | $\text{SiO}_4$                | 4  | 43m                   | 0,324                            |
| 4-тетраэдр            | $\text{Si}_4\text{O}_{10}$    | 5/2  | 43m                   | 0,65                             |
| 10-тетраэдр           | $\text{Si}_{10}\text{O}_{20}$ | 2  | 43m                   | 0,97                             |
| Усеченный 6-тетраэдр  | $\text{Si}_6\text{O}_{16}$    | 8/3  | 43m                   | 0,65                             |
| 20-тетраэдр           | $\text{Si}_{20}\text{O}_{35}$ | 7/4  | 43m                   | 1,30                             |
| Усеченный 16-тетраэдр | $\text{Si}_{16}\text{O}_{31}$ | 31/16  | 43m                   | 0,97                             |
| 35-тетраэдр           | $\text{Si}_{35}\text{O}_{56}$ | 8/5  | 43m                   | 1,62                             |
| Усеченный 31-тетраэдр | $\text{Si}_{31}\text{O}_{52}$ | 52/31  | 43m                   | 1,30                             |
| Усеченный 19-тетраэдр | $\text{Si}_{19}\text{O}_{40}$ | 40/19  | 43m                   | 0,98                             |
| 6-октаэдр             | $\text{Si}_6\text{O}_{16}$    | 8/3  | ?42m                  | 0,70                             |
| 8-гексаэдр            | $\text{Si}_8\text{O}_{20}$    | 5/2  | m3m                   | 0,93                             |
| 32-гексаэдр           | $\text{Si}_{32}\text{O}_{68}$ | 17/8   | m3m                   | 1,86                             |
| Усеченный 24-гексаэдр | $\text{Si}_{24}\text{O}_{60}$ | 5/2  | m3m                   | 1,50                             |

ТАБЛИЦА 12. «Сферические» наночастицы и их основные характеристики

Достаточно компактными тетраэдрическими комплексами являются также объединения  $\text{Si}_3\text{O}_9$ -тримеров в тригональные призмы и антипризмы с последующим образованием тригональных нанотрубок. Тетрагональные и гексагональные нанотрубки существенно менее компактны, чем тригональные, однако их компактность существенно возрастает, если

они содержат в себе коаксиально расположенные нанотрубки меньшего диаметра (табл. 13, рис. 19).

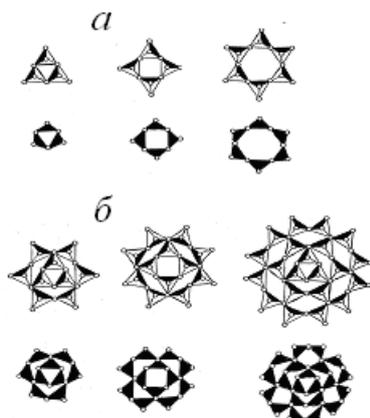


Рис. 19. Идеализированные изображения некоторых простых (а) и комплексных (б) нанофрагментов из  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров в виде возможных наноструктур с цилиндрической формой

6.3.2. *Вероятные интеркалаты  $M_xC$  из полиэдрических слоев вида  $P_{\{644\}(T)}$ .* Среди одноступенчатых  $p$ -слоенных структур упорядоченных фаз внедрения щелочных металлов в гексагональный графит известны соединения состава  $MC_6$  ( $M - \text{Li, Na}$ ) и  $MC_8$  ( $M - \text{K, Rb, Cs}$ ) [61]. Исследована их электронная и кристаллическая структуры, изучены возможные фазовые превращения, индуцированные давлением, температурой и изменением химического состава и сопровождающиеся изменением ступенчатости и слойности структур [62–66]. Для систем  $\text{LiC}_6 - \text{C}$  и  $MC_8 - \text{C}$  ( $M - \text{K, Rb, Cs}$ ) получены экспериментальная [67, 68] и теоретические  $T_x$ - и  $P_x$ -диаграммы состояния [69, 70]. Однако, установленные упорядоченные структурные состояния не достаточно полно описывают все формально возможные  $1,p$ -структуры  $MC_n$ . Факты существования  $s$ -ступенчатых структур состава  $MC_{24}$  ( $s=2$ ),  $MC_{36}$  ( $s=3$ ) и  $MC_{48}$  ( $s=4$ ) [61, 65] указывают на возможность существования метастабильного состояния фазы  $MC_{12}$  ( $s=1$ ). А существование структур состава  $MC_{27}$  ( $s=3$ ),  $MC_{36}$  ( $s=4$ ) [64] и  $\text{LiC}_{18}$  ( $s=2$ ) [67, 69] свидетельствуют о возможном нестабильном состоянии фазы состава  $MC_9$  ( $s=1$ ).

Для моделирования одноступенчатых  $p$ -слоенных структур из полиэдрических слоев вида  $P_{\{644\}(T)}$  использовали набор возможных  $\mathbf{r}_i$ -векторов, соединяющих геометрические центры гексагональных призм  $C_6$  в базовой структуре  $P6/mmm$  (рис. 20, а). Модули этих векторов характеризуют периоды идентичности в  $M$ -подрешетке упорядоченной фазы. Конкретный набор трех векторов ( $\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ ), где  $8 \geq i, j \geq 1$ , определяет тригон  $M$ -подрешетки, а совместно с заданием порядка чередования  $M$ -слоев – и симметрию возможной  $1,p$ -структуры  $MC_n$ -фазы [10]. В рисунке 20 содержится информация о возможных базовых векторах  $M$ -подрешетки, а также сведения об используемых кодах для описания чередования  $M$ -слоев вида  $P_{\{6\}(6(3))}$  в  $1,p$ -структурах (рис. 20,б). Это необходимо для адекватного представления графических изображений фрагментов моделируемых структур по используемым в таблицах 14–17 символьным обозначениям. Идентификацию полученных моделированием  $1,p$ -структур осуществляли в соответствии с методикой [10] с использованием справочных данных [71–73]. Описание идентифицированных структур проводили

| Название              | Состав                           | Средняя топологический коэффициент для тетраэдров, $\langle k \rangle$ | Симметрия | Диаметр $\langle d \rangle$ , нм<br>Длина, нм |
|-----------------------|----------------------------------|--|-----------|---|
| 6-тригонпризма        | Si <sub>6</sub> O <sub>15</sub>  | 5/2  | 3m        | 0,52; 0,53                                    |
| 6-тригонантипризма    |                                  |  | 3m        | 0,61; 0,43                                    |
| 9-тригонпризма        | Si <sub>9</sub> O <sub>21</sub>  | 7/3  | 3m        | 0,52; 0,79                                    |
| 9-тригонантипризма    |                                  |  | 3m        | 0,61; 0,65                                    |
| 12-тригонпризма       | Si <sub>12</sub> O <sub>27</sub> | 9/4  | 3m        | 0,52; 1,06                                    |
| 12-тригонантипризма   |                                  |  | 3m        | 0,61; 0,87                                    |
| 8-тетрагонпризма      | Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub>  | 5/2  | 4/mmm     | 0,52; 0,53                                    |
| 8-тетрагонантипризма  |                                  |  | 4mm       | 0,72; 0,43                                    |
| 12-тетрагонпризма     | Si <sub>12</sub> O <sub>28</sub> | 7/3  | 4/mmm     | 0,52; 0,79                                    |
| 12-тетрагонантипризма |                                  |  | 4mm       | 0,72; 0,65                                    |
| 16-тетрагонпризма     | Si <sub>16</sub> O <sub>36</sub> | 9/4  | 4/mmm     | 0,52; 1,06                                    |
| 16-тетрагонантипризма |                                  |  | 4mm       | 0,72; 0,87                                    |
| 12-гексагонпризма     | Si <sub>12</sub> O <sub>30</sub> | 5/2  | 6/mmm     | 0,79; 0,53                                    |
| 12-гексагонантипризма |                                  |  | 6mm       | 0,92; 0,43                                    |
| 18-гексагонпризма     | Si <sub>18</sub> O <sub>42</sub> | 7/3  | 6/mmm     | 0,79; 0,79                                    |
| 18-гексагонантипризма |                                  |  | 6mm       | 0,92; 0,65                                    |
| 24-гексагонпризма     | Si <sub>24</sub> O <sub>54</sub> | 9/4  | 6/mmm     | 0,79; 1,06                                    |
| 24-гексагонантипризма |                                  |  | 6mm       | 0,92; 0,87                                    |
| 16-гексаэдр           | Si <sub>16</sub> O <sub>36</sub> | 9/4  | 4/mmm     | 0,93; 1,50                                    |
| 24-гексаэдр           | Si <sub>24</sub> O <sub>52</sub> | 13/6   | 4/mmm     | 0,93; 2,25                                    |

ТАБЛИЦА 13. «Цилиндрические» наноструктуры и их основные характеристики

на языке занятых решеточных комплексов с указанием их основных характеристик в соответствии с работой [72].

Структуры полностью упорядоченных одноступенчатых р-слоистых структур фаз внедрения  $M_xC$  ( $0,083 < x < 0,5$ ) могут быть описаны следующим образом (табл. 14). При описании структур упорядоченных твердых растворов кроме числа М-слоев, кода упаковки атомов М в слое и пространственной группы симметрии указаны характеристики занятых атомами М решеточных комплексов и метрические параметры элементарных ячеек  $MC_n$  относительно ячейки максимально заполненной структуры  $MC_2$ . Изображения исходной структуры  $MC_2$ , а также некоторых структур состава  $MC_n$  с  $n = 6, 8$  и  $12$  приведены на рис. 21–23.

На основе структур упорядоченных растворов могут быть теоретически получены структуры разупорядоченных твердых растворов  $M_{1+x}C_n$ , а также твердых растворов с частичной разупорядоченностью атомов М [10]. Описания некоторых однослойных структур разупорядоченных твердых растворов представлены в табл. 15. В случае частичной упорядоченности атомов М могут образоваться структуры твердых растворов, указанные в табл. 16.

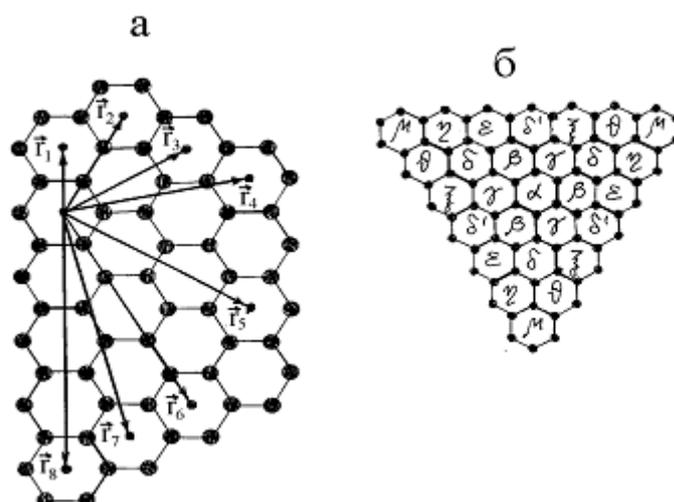


Рис. 20. Возможные базовые векторы для тригонов М-подрешетки (а) и матрица кодирования последовательности чередования М-слоев (б) в фазах внедрения  $MC_n$ .

| N/N п/п | Состав    | Симметрия и число формульных единиц в эл. ячейке | Занятые атомом М решеточные комплексы и их характеристики | Относительные метрические параметры элементарной ячейки            |
|---------|-----------|--|---|--|
| 0       | $MC_2$    | $P6/mmm (1)$                                     | $P - 1(a) 6/mmm$  | $a = a_0, c = c_0$   |
| 1       | $MC_6$    | $P6/mmm (1)$                                     | $P - 1(a) 6/mmm$  | $a = 3^{1/2} a_0, c = c_0$   |
| 4       | $MC_8$    | $P6/mmm (1)$                                     | $P - 1(a) 6/mmm$  | $a = 2a_0, c = c_0$  |
| 5       | $MC_8$    | $Pmmm (1)$                                       | $P - 1(a) mmm$  | $a = 3^{1/2} a_0, b = 2a_0, c = c_0$                               |
| 13      | $MC_{10}$ | $Cmmm (2)$                                       | $C - 2(a) mmm$  | $a = 3^{1/2} a_0, b = 5a_0, c = c_0$                               |
| 15      | $MC_{12}$ | $Pmmm (1)$                                       | $P - 1(a) mmm$  | $a = 3^{1/2} a_0, b = 3a_0, c = c_0$                               |
| 16      | $MC_{12}$ | $P2/m (1)$                                       | $P - 1(a) 2/m$  | $a = 2a_0, b = c_0, c = 7^{1/2} a_0, \beta = 101^0$                |
| 23      | $MC_{14}$ | $P6/m (1)$                                       | $P - 1(a) 6/m$  | $a = 7^{1/2} a_0, c = c_0$   |
| 27      | $MC_{18}$ | $P6/mmm (1)$                                     | $P - 1(a) 6/mmm$  | $a = 3a_0, c = c_0$  |
| 28      | $MC_{18}$ | $P2/m (1)$                                       | $P - 1(a) 2/m$  | $a = 3a_0, b = c_0, c = 7^{1/2} a_0, \beta = 101^0$                |
| 34      | $MC_{20}$ | $P2/m (1)$                                       | $P - 1(b) 2/m$  | $a = 2 \cdot 3^{1/2} a_0, b = c_0, c = 1^{1/2} a_0, \beta = 109^0$ |
| 36      | $MC_{24}$ | $P6/mmm (1)$                                     | $P - 1(a) 6/mmm$  | $a = 2 \cdot 3^{1/2} a_0, c = c_0$                                 |

ТАБЛИЦА 14. Описание возможных однослойных упорядоченных фаз внедрения состава  $MC_n$ , где  $n = 2-24$  (код упаковки слоев  $\alpha\alpha$ )

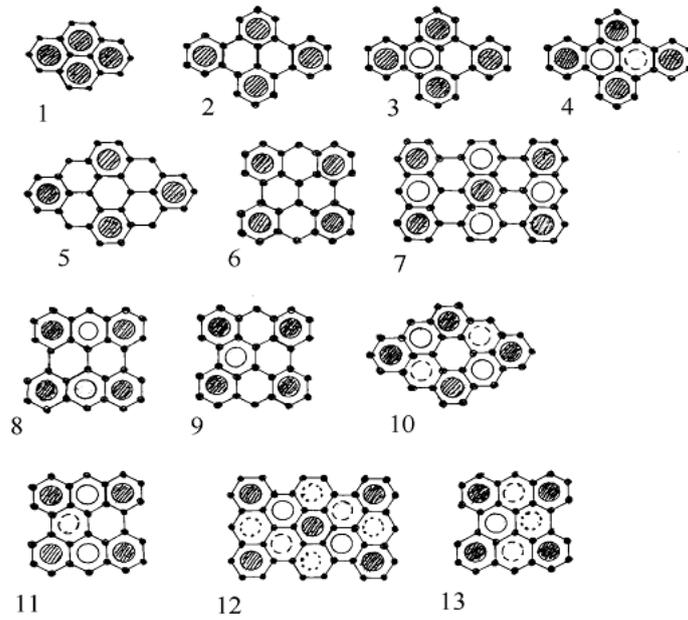


Рис. 21. Изображения 1,р-структур упорядоченных фаз  $MS_2$  (1),  $MS_6$  с кодами упаковки М-слоев  $\alpha\alpha$  (2),  $\alpha\beta\alpha$  (3),  $\alpha\beta\gamma\alpha$  (4) и  $MS_8$  с кодами упаковки  $\alpha\alpha$  (5 и 6),  $\alpha\gamma\alpha$  (7 и 8),  $\alpha\beta\alpha$  (9),  $\alpha\beta\gamma\alpha$  (10 и 11) и  $\alpha\beta\gamma\delta\alpha$  (12 и 13)

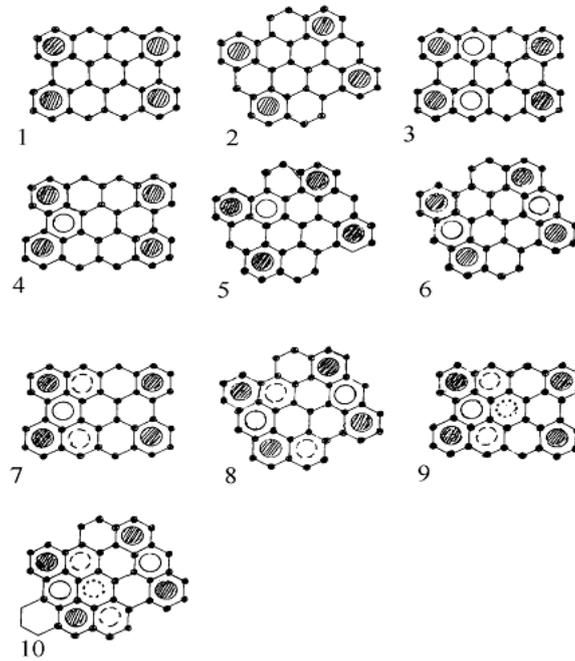


Рис. 22. Изображения 1,р-структур упорядоченных фаз  $MS_{12}$  с кодами упаковки М-слоев  $\alpha\alpha$  (1 и 2),  $\alpha\gamma\alpha$  (3 и 5),  $\alpha\beta\alpha$  (4 и 6),  $\alpha\beta\gamma\alpha$  (7 и 8) и  $\alpha\beta\gamma\delta\alpha$  (9 и 10)

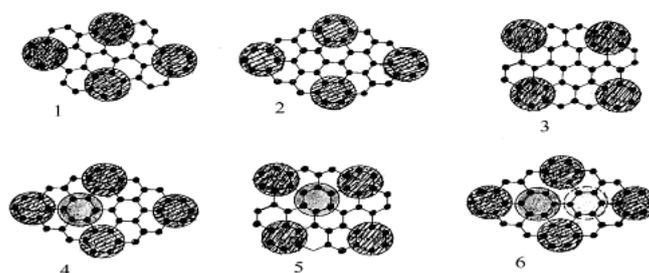


Рис. 23. Изображения 1,p-структур вероятных упорядоченных фаз внедрения состава  $MC_{14}$  (M – Rb, Cs) с кодами упаковки M-слоев  $\alpha\alpha$  (1) и состава  $MC_{18}$  (M – Rb, Cs) с кодами упаковки  $\alpha\alpha$  (2 и 3),  $\alpha\delta\alpha$  (4 и 5) и  $\alpha\delta\delta'\alpha$  (6)

| Состав                                 | p-слойность и код упаковки слоев                       | Симметрия и число формульных единиц в элементарной ячейке | Занятые кристаллографические позиции |
|--|--|---|--------------------------------------|
| $M_{1+x}C_6$<br>( $0 < x < 2$ )        | $P=1, \alpha\beta'\gamma'$                             | $P6/mmm$ ( $z=1/3$ )                                      | $[(1+x)/3]M : 1(a),$<br>$2C : 2(d)$  |
| $M_{1+x}C_8$<br>( $0 < x < 0,33$ )     | $p=1, \alpha\beta'\gamma'\delta'$                      | $P6/mmm$ ( $z=1/4$ )                                      | $[(1+x)/4]M : 1(a),$<br>$2C : 2(d)$  |
| $M_{1+x}C_{10}$<br>( $0 < x < 0,25$ )  | $p=1, \alpha\beta'\gamma'\delta'\eta'$                 | $P6/mmm$ ( $z=1/5$ )                                      | $[(1+x)/5]M : 1(a),$<br>$2C : 2(d)$  |
| $M_{1+x}C_{12}$<br>( $0 < x < 0,2$ )   | $p=1, \alpha\beta'\gamma'\delta'\eta'\theta'$          | $P6/mmm$ ( $z=1/6$ )                                      | $[(1+x)/6]M : 1(a),$<br>$2C : 2(d)$  |
| $M_{1+x}C_{14}$<br>( $0 < x < 0,17$ )  | $p=1,$<br>$\alpha\beta'\gamma'\delta'\eta'\theta'\mu'$ | $P6/mmm$ ( $z=1/7$ )                                      | $[(1+x)/7]M : 1(a),$<br>$2C : 2(d)$  |
| $M_{1+x}C_{18}$<br>( $0 < x < 0,125$ ) | $p=1, \alpha\beta'\gamma'\delta'\eta'\theta'$          | $P6/mmm$ ( $z=1/9$ )                                      | $[(1+x)/9]M : 1(a),$<br>$2C : 2(d)$  |
| $M_{1+x}C_{20}$<br>( $0 < x < 0,1$ )   | $p=1, \alpha\beta'\gamma'\delta'\eta'\theta'$          | $P6/mmm$ ( $z=1/10$ )                                     | $[(1+x)/10]M : 1(a),$<br>$2C : 2(d)$ |
| $M_{1+x}C_{24}$<br>( $0 < x < 0,08$ )  | $p=1, \alpha\beta'\gamma'\delta'\eta'\theta'$          | $P6/mmm$ ( $z=1/12$ )                                     | $[(1+x)/12]M : 1(a),$<br>$2C : 2(d)$ |
| $M_{1+x}C_{26}$<br>( $0 < x < 0,07$ )  | $p=1, \alpha\beta'\gamma'\delta'\eta'\theta'$          | $P6/mmm$ ( $z=1/13$ )                                     | $[(1+x)/13]M : 1(a),$<br>$2C : 2(d)$ |
| $M_{1+x}C_{32}$<br>( $0 < x < 0,048$ ) | $p=1, \alpha\beta'\gamma'\delta'\eta'\theta'$          | $P6/mmm$ ( $z=1/16$ )                                     | $[(1+x)/16]M : 1(a),$<br>$2C : 2(d)$ |

ТАБЛИЦА 15. Описание возможных разупорядоченных фаз внедрения состава  $M_{1+x}C_n$ , где  $n = 6-32$

| Состав                                | р-слойность и код упаковки слоев  | Симметрия (число формульных единиц в эл. ячейке) | Занятые кристаллографические позиции                       |
|---------------------------------------|-----------------------------------|--|--|
| $M_{1+x}C_6$<br>( $0 < x < 2$ )       | $p=1, \alpha\beta'\gamma'$        | P6/mmm (z=1)                                     | (1+x)M : 1(a)+2(c),<br>6C : 6(k)                           |
| $M_{1+x}C_8$<br>( $0 < x < 0,33$ )    | $p=1, \alpha\beta'\gamma'\delta'$ | P6/mmm (z=1)                                     | (1+x)M : 1(a)+3(f),<br>8C : 2(d)+6(m)                      |
| $M_{1+x}C_8$<br>( $0 < x < 0,33$ )    | $p=1, \alpha\beta'\gamma'\delta'$ | Pmmm (z=1)                                       | (1+x)M : 1(a)+1(e)+2(n),<br>8C : 2(i)+2(l)+4(z)            |
| $M_{1+x}C_{10}$<br>( $0 < x < 0,25$ ) | $p=1, \alpha\beta'\gamma'\delta'$ | Cmmm (z=2)                                       | 2(1+x)M : 2(a)+2*4(i),<br>20C : 4(h)+2*8(g)                |
| $M_{1+x}C_{12}$<br>( $0 < x < 0,2$ )  | $p=1, \alpha\beta'\gamma'\delta'$ | Pmmm (z=1)                                       | (1+x)M :<br>1(a)+1(f)+2(m)+2(o),<br>12C : 2(i)+2(l)+2*4(z) |
| $M_{1+x}C_{12}$<br>( $0 < x < 0,2$ )  | $p=1, \alpha\beta'\gamma'\delta'$ | P2/m (z=1)                                       | (1+x)M :<br>1(a)+1(d)+2(i)+2(j),<br>12C : 6*2(m))          |

ТАБЛИЦА 16. Описание возможных частично разупорядоченных фаз внедрения состава  $M_{1+x}C_n$ , где  $n = 6-12$

| Состав    | р-слойность и код упаковки слоев | Симметрия (число формульных единиц в эл. ячейке) | Занятые кристаллографические позиции | Код упаковки слоев в доменах   | Симметрия, определяемая из дифракционного эксперимента |
|-----------|----------------------------------|--|--------------------------------------|--|--|
| $MC_6$    | $p=1, \alpha$                    | P6/mmm (z=1)                                     | 1M : 1(a),<br>6C : 6(k)              | $\alpha + \beta + \gamma$  | P6/mmm   |
| $MC_8$    | $p=1, \alpha$                    | P6/mmm (z=1)                                     | 1M : 1(a),<br>8C : 2(d)+6(m)         | $(\alpha+\beta+\gamma)+(\alpha+\beta+\delta)+(\alpha+\gamma+\delta)+(\beta+\gamma+\delta)$ | P6/mmm   |
| $MC_8$    | $p=1, \alpha$                    | Pmmm (z=1)                                       | 1M : 1(a),<br>8C : 2(i)+2(l)+4(z)    | $(\alpha+\beta+\gamma)+(\alpha+\beta+\delta)+(\alpha+\gamma+\delta)+(\beta+\gamma+\delta)$ | P6/mmm   |
| $MC_{10}$ | $p=1, \alpha$                    | Cmmm (z=2)                                       | 2M : 2(a),<br>20C : 4(h)+2*8(g)      | $\alpha + \beta + \gamma + \delta$   | Cmmm   |
| $MC_{12}$ | $p=1, \alpha$                    | Pmmm (z=1)                                       | 1M : 1(a),<br>12C : 2(i)+2(l)+2*4(z) | $\alpha + \beta + \gamma + \delta$   | Pmmm   |
| $MC_{12}$ | $p=1, \alpha$                    | P2/m (z=1)                                       | 1M : 1(a),<br>12C:6*2(m)             | $\alpha + \beta + \gamma + \delta$   | Pmmm   |

ТАБЛИЦА 17. Описание возможных гомогенных и гетерогенных упорядоченных фаз внедрения состава  $MC_n$ , где  $n = 6-12$

Отметим, что полностью разупорядоченные и частично разупорядоченные твердые растворы на основе упорядоченных фаз состава  $MC_n$  ( $n = 6, 8, 10, 12$  и т.д. [10]) имеют, по-видимому, существенно ограниченный характер. В полностью упорядоченных твердых растворах внедрения их структура может реализоваться либо как гомогенная структура [10], либо как "гетерогенная" структура, состоящая из ориентированных определенным образом изоструктурных доменов (табл. 17) [10]. В описании упорядоченных структур второго типа приведены коды упаковки М-слоев во всех доменах данной фазы, а также симметрия, которая должна наблюдаться в дифракционном эксперименте. Только допущение возможности существования подобных 1,р-структур для составов  $MC_6$  и  $MC_8$  объясняет, почему в большинстве случаев для упорядоченных фаз внедрения  $M_xC$  ( $0.1 < x < 0.5$ ; М – щелочные металлы) экспериментально зафиксированы только гексагональные структуры с пространственной группой  $P6/mmm$ .

## 7. Заключение

В настоящей работе в качестве инструмента дизайна и структурного моделирования использовали ограничения на топологию полигонов и полиэдров в вероятных одномерно-периодических и двумерных дважды периодических наноструктурах. Эти ограничения являются условиями топологической идентичности вершин полигонов или полиэдров и/или топологической идентичности полигонов или полиэдров. На основе топологического анализа сконструированных наноструктур получены соответствующие базовые совокупности атомов. В частности, получены 23 двумерные базовые совокупности атомов, в том числе 12 – двухслойных. С учетом 68 производных от них (в том числе 39 двухслойных) общее число определенных двумерных совокупностей атомов равно 91. Все они могут быть использованы при комбинаторном моделировании идеализированных структурных типов веществ, в частности с цепочечными и слоистыми структурами. Мы полагаем, что на основе полученных результатов могут быть сконструированы новые структурные разновидности простых и сложных веществ с нестандартной стереохимией и кристаллохимией и необычной гиперкоординацией атомов (см., например, [74, 75]).

Таким образом, использование полигонов и полиэдров с выбираемой топологией является достаточно эффективным способом конструирования наиболее вероятных одномерно-периодических и двумерных дважды периодических наноструктур. Однако подчеркнем, что рассмотренный вариант комбинаторного дизайна полигонных и полиэдрических наноструктур не исчерпывает все возможное многообразие структурных форм в наносистемах.

## Литература

- [1] Алесковский В.Б. К вопросу о структурных единицах твердого вещества. Докл. АН СССР, 1990, 311 (5), 500.
- [2] Алесковский В.Б. Информация как фактор самоорганизации и организации вещества. Журн. общей химии, 2002, 72 (4), 611-616.
- [3] Алесковский В.Б. К формированию химии высокоорганизованных веществ. Журн. общей химии, 1995, 65 (11), 1928-1933.
- [4] Гусаров В.В., Попов И.Ю. Динамическое структурообразование в процессе высокотемпературной деформации поликристаллических оксидов. Изв. вузов. Физика, 1995, 38 (8), 69-75.
- [5] Гусаров В.В. Статика и динамика поликристаллических систем на основе тугоплавких оксидов. Автореф. дисс. ... д.х.н. СПб, 1996, 44 с.
- [6] Иванов В.В., Таланов В.М. Принцип модулярного строения кристаллов. Кристаллография, 2010, 55 (3), 385-398.
- [7] Gusarov V.V., Popov I.Yu. Flows in two-dimensional nonautonomous phases in polycrystalline systems. Nuovo Cim. D, 1996, 18D (7), 1834-1840.

- [8] Гусаров В.В., Попов И.Ю., Гугель Ю.В. Трансформационно-транспортные процессы формирования динамических структур в 2-мерных неавтономных фазах при термомеханической обработке оксидных поликристаллических систем. Журн. прикл. Химии, 1994, 67 (7), 116-120.
- [9] Иванов В.В., Таланов В.М. Алгоритм выбора структурного модуля и модулярный дизайн кристаллов. Журнал неорганической химии, 2010, 55 (6), 980-990.
- [10] Иванов В.В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ. СКНЦ ВШ, Ростов-на-Дону, 2003, 204 с.
- [11] Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. МГУ, М., 1987, 276с.
- [12] Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х томах. Мир, М., 1987/88, Т.1, 408 с.; Т.2, 696 с.; Т.3, 564с.
- [13] Таланов В.М. Теоретические основы естественной классификации структурных типов. Кристаллография, 1996, 44 (6), 979-997.
- [14] Иванов В.В., Таланов В.М. Комбинаторный модулярный дизайн структур шпинелеподобных фаз. Физика и химия стекла, 2008, 34 (4), 528-567.
- [15] Современная кристаллография. В 4-х т. Т.1. Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии. Наука, М., 1980. 524 с.
- [16] Резницкий Л.А. Кристаллоэнергетика оксидов. Диалог-МГУ, М., 1998, 146 с.
- [17] Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. Наука, М., 1975, 336 с.
- [18] Таланов В.М. Энергетическая кристаллохимия многоподрешеточных кристаллов. РГУ, Ростов-на-Дону, 1986, 160 с.
- [19] Гусаров В.В. Термодинамика систем сопряженных и пространственно разделенных регулярных фаз переменного состава. Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по изоморфизму. Звенигород, АН СССР, 1988, 64.
- [20] Иванов В.В., Ерейская Г.П., Люцедарский В.А. Прогноз одномерных гомологических рядов оксидов металлов с октаэдрическими структурами. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1990, 26 (4), 781-784.
- [21] Иванов В.В., Ерейская Г.П. Структурно-комбинаторный анализ одномерных гомологических рядов оксидов переходных металлов с октаэдрическими структурами. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1991, 27 (12), 2690-2691.
- [22] Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ. ГИТТЛ, М., Л., 1950, 968 с.
- [23] Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Изд-во АН Венгрии, Будапешт, 1969, 504 с.
- [24] Yaghi O.M., Li H., Davis C., Richardson D., Groy T.L. Synthetic Strategies, Structural Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids. Acc. Chem. Res., 1998, 31, 474-484.
- [25] Batten S.R., Robson R. Interpenetrating Nets: Ordered, Periodic, Entanglement. Angew. Chem., Int. Ed., 1998, 37, 1460-1494.
- [26] Kitagawa S., Kondo M. Functional Micropore Chemistry of Crystalline Metal Complex-Assembled Compounds. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1998, 71, 1739-1753.
- [27] Kiang Y.-H., Gardner G.B., Lee S., Xu Z., Lobkovsky E.B. Variable Pore Size, Variable Chemical Functionality, and an Example of Reactivity within Porous Phenylacetylene Silver Salts. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, 8204-8215.
- [28] Eddaoudi M., Li H., Reineke T., Fehr M., Kelley D., Groy T.L., Yaghi O.M. Design and synthesis of metal-carboxylate frameworks with permanent microporosity. Top. Catal., 1999, 9, 105-111.
- [29] Eddaoudi M., Li H., Yaghi O.M. Highly porous and stable metal-organic frameworks: structure design and sorption properties. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 1391-1397.
- [30] Eddaoudi M., Moler D.B., Li H., Chen B., Reineke T.M., O'Keeffe M., Yaghi O.M. Modular chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks. Acc. Chem. Res., 2001, 34 (4), 319-330.
- [31] Гладышевский Е.И. Кристаллохимия силицидов и германидов. Металлургия, М., 1971, 296 с.
- [32] Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. В 2-х томах. Мир, М., 1977, 1, 420 с.; 2, 476 с.
- [33] Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Металлургия, М., 1976, 560 с.
- [34] Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. Мир, М., 1974, 294 с.
- [35] Bowes C.L., Ozin G.A. Self-Assembling Frameworks: Beyond Microporous Oxides. Adv. Mater., 1996, 8, 13-28.
- [36] Cheetham A.K., Ferey G., Loiseau T. Open-Framework Inorganic Materials. Angew. Chem., Int. Ed., 1999, 38, 3268-3292.
- [37] Blake A.J., Champness N.R., Hubberstey P., Li W.-S., Withersby M.A., Schröder M. Inorganic Crystal Engineering Using Self-Assembly of Tailored Building-Blocks. Coord. Chem. Rev., 1999, 183, 117-138.

- [38] O'Keeffe M., Eddaoudi M., Li H., Reineke T.M., Yaghi O.M. Frameworks for Extended Solids: Geometrical Design Principles. *J. Solid State Chem.*, 2000, 152, 3–20.
- [39] Шариков Ф.Ю., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Термический анализ процесса образования наночастиц  $ZrO_2$  в гидротермальных условиях. *Журн. неорганической химии*, 2006, 51(10), 1538–1543.
- [40] Мюллер А., Рой с. Нанообъекты на основе оксидов металлов: реакционная способность, строительные блоки для полимерных структур и структурное многообразие. *Успехи химии*, 2002, 71 (12), 1107–1119.
- [41] Osipov V.A. Topological Defects in Carbon Nanocrystals. *Topology Defects in Carbon Nanocrystals*. Springer-Verlag, Berlin, 2006, 93–116.
- [42] Таланов В.М., Ерейская Г.П., Юзюк Ю.И. Введение в химию и физику наноструктур и наноструктурированных материалов. Изд-во «Академия естествознания», М., 2008. 389 с.
- [43] Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение. БИНОМ. Лаборатория знаний, М., 2006, 293 с.
- [44] Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. Недр, М., 1986, 360 с.
- [45] Урусов В.С., Дубровинская Н.А., Дубровинский Л.С. Конструирование вероятных кристаллических структур минералов. МГУ, М., 1990, 128 с.
- [46] Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. Структура минералов. Мир, М., 1987, 390 с.
- [47] Бондарь И.А., Виноградова Н.В., Демьянец Л.Н. и др. Соединения редкоземельных элементов: силикаты, германаты, фосфаты, арсенаты, ванадаты. Наука, М., 1983, 288 с.
- [48] Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. Высшая школа, М., 1988, 400 с.
- [49] Pyushin G.D., Blatov V.A., Zakutkin Yu.A. Crystal Chemistry of orthosilicates and their analogs: the classification by topological types of suprapolyhedral structural units. *Acta Cryst.*, 2002, B58, 948–964.
- [50] Порай-Кошиц М.А., Атовмян Л.О. Кристаллохимия и стереохимия координационных соединений молибдена. Наука, М., 1974, 232 с.
- [51] Крипьякевич П.И. Структурные типы интерметаллических соединений. Наука, М., 1977, 290 с.
- [52] Самсонов Г.В., Дроздов с.В. Сульфиды. Металлургия, М., 1972, 303 с.
- [53] Смитлз К.Дж. Металлы (справочник). Металлургия, М., 1980, 447 с.
- [54] Тейлор К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов. Мир, М., 1974, 221 с.
- [55] Uchida M., Matsui Y. A new stacking motif: complex alloy structures interpreted as modulated structures. *Acta Cryst.*, 2000, B56, 654–658.
- [56] Uchida M., Matsui Y. Hexagonal Frank–Kasper phases interpreted as modulated structures. *Acta Cryst.*, 2001, B57, 466–470.
- [57] Eddaoudi M., Kim J., Vodak D., Sudik A., Wachter J., O'Keeffe M., Yaghi O.M. Geometric requirements and examples of important structures in the assembly of square building blocks. *PNAS*, 2002, 99 (8), 4900–4904.
- [58] Ferraris G., Makovicky E., Merlino S. *Crystallography of Modular Structure*. IUC Oxford Science Publications, 2008, 370 p.
- [59] Иванов В.В., Иванов А.В. Роль циклических кремнийсодержащих полимеров в проявлении эффекта синергизма в композиционных покрытиях на основе жидкого стекла. Сборник трудов VII Международной конференции «Циклы», Сев.–Кавк. гос. техн. ун–т. – Ставрополь, апрель 2005, 2,
- [60] Айлер Р. Химия кремнезема. В 2-х частях. Мир, М., 1982, 1, 416 с.; 2, 712 с.
- [61] Zabel H., Chow P.C. Intercalated Graphite. *Comments Cond. Mat. Phys.*, 1986, 12 (5), 225–251.
- [62] Grunes L.A., Ritsko J.J. Valence and core excitation spectra in K, Rb, and Cs alkali–metal stage–1 intercalated graphite. *Phys. Rev. B*, 1983, 28 (6), 3439–3446.
- [63] Gunasekara N., Takahashi T., Maeda F., Sagawa T., Suematsu H. Angle–Resolved ultraviolet photoemission study of first stage Alkali–Metal Graphite intercalation compounds. *Z. Phys. B. Condensed Matter.*, 1988, 70, 349–355.
- [64] Fischer J.E., Kim H.J. Staging transitions at constant concentration in intercalated graphite. *Synthetic Metals*, 1985, 15, 137–142.
- [65] Kamitakahara W.A., Zabel H. In–plane intercalate dynamics in alkali–metal graphite intercalation compounds. *Phys. Rev. B*, 1985, 32 (12), 7817–7825.
- [66] Freilander P., Heitjans P., Ackermann H., Bader B., et al Diffusion processes in  $LiC_6$  studied by  $\beta$ -NMR. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 1987, 151, 93–101.
- [67] Woo K.C., Mertwoy H., Fischer J.E., Kamitakahara W.A., Robinson D.S. Experimental phase diagram of lithium–intercalated graphite. *Phys. Rev. B*, 1983, 27 (12), 7831–7834.
- [68] Hawrylak P., Subbaswamy K.R. Thermodynamic model of staging transformaton in intercalated graphite. *Phys. Rev. B*, 1983, 28 (8), 4851–4854.

- [69] Di Vincenzo D.P., Koch T.C. Theoretical phase diagram for Li-intercalated graphite. *Phys. Rev. B*, 1984, 30 (12), 7092–7097.
- [70] Фиалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. Аспект Пресс, М., 1997, 718 с.
- [71] Бокий Г.Б. Кристаллохимия. Изд-во Моск. ун-та, М., 1960, 357 с.
- [72] Fisher W., Burzlaff H., Hellner E., Donney J.D.H. *Space Groups and Lattice Complexes*. U.S. Dep. Commerce, Nat. Bur. Stand., Washington, 1973, 178 p.
- [73] Sakamoto Y., Kida A., Hiraga K., Murata H. Possible invariant unitary crystal-structure type. *J. Science Hiroshima Univ., Ser. A*, 1983, 46 (3), 371–461.
- [74] Покровский В.В., Ивановский А.Л. Новые формы углерода и нитрида бора. *Успехи химии*, 2008, 77 (10), 899–937.
- [75] Минкин В.И., Миняев Р.М., Хоффман Р. Неклассические структуры органических соединений: нестандартная кристаллохимия и гиперкоординация. *Успехи химии*, 2002, 71 (11), 989–1014.

## RESONANCE ONE-BODY SCATTERING ON A JUNCTION

G. Martin<sup>1</sup>, A. M. Yafyasov<sup>2</sup>, B. S. Pavlov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> NZ institute for Advanced study, Massey University, Auckland, New Zealand

<sup>2</sup> V. Fock Institute for Physics at the St. Petersburg University, Russia

pavlovenator@gmail.com

In this paper we propose a synthesis of various approaches mixing computational modeling, solving complex and sometimes ill-posed inverse problems and the development of efficient analytic perturbation procedures, which offer an analytic path to the solution of the mathematical design and optimization problems for constructing quantum networks with prescribed transport properties. We consider the simplest sort of  $2D$  quantum networks — the junctions — and focus on the problems of the resonance scattering, caused by the spectral properties of the relevant Schrödinger operator on the vertex domain. Typically, 1-D features appear in the form of the single-mode scattering on the first spectral (energy) band in the resulting solvable model, but the analysis of multi-mode scattering is possible with our methodology. However, this comes at the price of assuming realistic (as opposed to quite general) matching between the scattering Ansatz in the wires and the solution of the Schrödinger equation on the vertex domain. Here this matching is based on a recently developed version of the Dirichlet-to-Neumann map. We are further able to observe the transformation of the discrete spectrum of the Schrödinger operator on the vertex domain into the resonance features of the relevant scattering problem.

**Keywords:** scattering, junction.

### 1. Quantum Networks: physical background, motivation and the road map

Computational investigation and computer based modeling are an unavoidable component of much of modern scientific research. Increasing demands to handle large data sets more quickly, or computationally solve extremely large systems of equations, or more and more complicated PDEs do not align well with the demand for more compact constructions, greater speed or other efficiencies. Indeed, the only way forward from where we are at the moment seems to rest on the development of fast nano-size elements of a quantum nature. Silicon based technology is unlikely to meet the needs of future generations of researchers and is already basically outdated since nano-size elements (produced by known classical technology) require large scale low-temperature equipment without offering the speed improvements.

The international community of computer engineers and materials scientists have focussed on the search for new cheap and technologically flexible materials which would replace silicon in manufacturing elements of computers of the next generation. However, it is already clear that the search for new materials must go hand in hand with the search for new design of elements, new working regimes and new technology. It is fair to say that the international research community expects that the classical designs, working regimes and technology of manufacturing soon will be replaced by the corresponding “quantum” analogs.

Quantum networks belong to a wider class of resonance scattering systems. According to [1], even in simplest case of linear transport processes, these systems are described by linear differential equations, e.g the wave equation or the Schrödinger equation, on special domains admitting a subdivision into two parts: a linear equation ( Schrödinger equation ) on the region surrounded by barriers ( e.g. a quantum well ) and a similar equation on a reservoir, the two being weakly coupled by tunneling, see for instance or by a thin channel. The typical example of the latter system is provided by the classical Helmholtz Resonator, see [2] and references

therein. In the case of Quantum Network this decomposition corresponds, see [1], is reduced to the “schematization of the transport process as a coherent process on the quantum well, fed by the exterior reservoirs” - in our case the role of reservoirs played by the quantum wires. On the reservoirs, assumed to be homogeneous and neutral, the electron - electron interaction is usually neglected, and the single electron is free. But the resonance properties of the quantum well and the tunneling on the contacts define the transport properties of the whole network. Validity of a 1D quantum graph for approximate description of the dynamics of electrons on the 2D quantum network inspired a number of papers, see for instance [3–8], where actually the small energy asymptotic of spectral properties of the Laplacian on the network is studied. Another series of papers [9–14] is aimed to the spectral properties of Laplacean on the manifolds with cusps.

The quantum mechanics was already well developed through the 20-th century to understand physics of atoms and molecules, and even to verify numerically basic physical parameters, even though it still seems far from the demands of standard engineering practices. Unfortunately, the basic equations of quantum mechanics admit explicit solutions only in rare cases. Hence the optimization of the design of elements of quantum devices with prescribed properties and functions now requires: either

- significant computational modeling, including scanning over highly multidimensional spaces of all essential physical and geometrical parameters affecting the final properties of the device engineered,
- or solving extraordinary complex and sometimes ill-posed inverse problems, which would connect directly the required functions and properties of the quantum devices with the basic physical and geometrical parameters,
- or development of efficient analytic perturbation procedures, offering an analytic path to the solution of the mathematical design and optimization problems for the corresponding “quantum networks”.

None of these design optimisation processes developed separately could provide a complete and viable solution to all the engineering problems for every quantum network. In this paper, we propose a synthesis of the these approaches to construct a procedure of mathematical design of a quantum network with prescribed transport properties.

We consider the simplest sort of 2-D quantum networks - the junctions- constructed of the 2-D vertex domains (quantum wells, quantum dots),  $\Omega_s$ , and straight 2-D leads (quantum wires),  $\omega^m$ , all of equal width  $\delta$  connecting the wells to each other or possibly extending to infinity. In contrast with earlier attempts as noted above, we pay close attention to the dynamics and geometry on the vertex domains and the potential of the corresponding Schrödinger equation.

It is convenient to assume that the domains and the leads are separated from each other by imaginable bottom sections  $\gamma_m$  orthogonal to the axes of the quantum wires - as illustrated - with  $\bigcup_m \gamma_m = \Gamma$ ,

A reasonably strong quantum current will be formed by a huge number of electrons and so the transport problem on the quantum network needs multi-particle quantum mechanics. Unfortunately, currently this multi-particle technique has been developed only for domains in  $\mathbb{R}^n$  with trivial geometry, for instance the whole space, a half-space or possibly a cone.

The density of electrons in a solid (semiconductor) is about  $10^{19} (cm)^{-3}$ , thus the distance between them is about  $10^{-6} cm$  which is typically at least two orders of magnitude larger than the minimal period in the solid. Nevertheless, the interaction between electrons cannot be neglected since various collective effects for the whole system of electrons in the solid are caused by the long-range Coulomb interaction. A practical understanding of the multi-particle aspect on a quantum network might follow the ideology of coupled clusters theory, see for instance [20] and references therein. Anyway, the basic building blocks of the multi-particle spectral

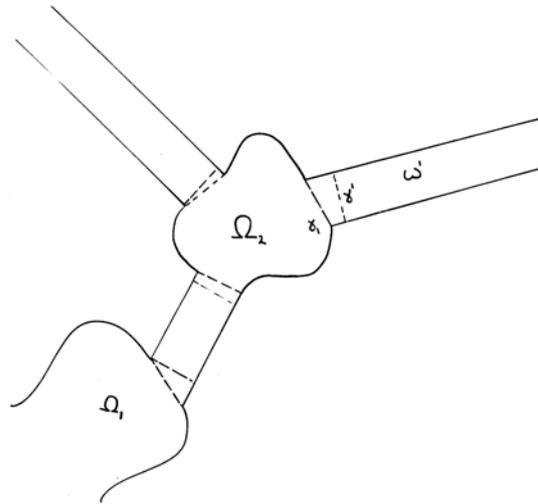


FIG. 1. A quantum 2-D network

theory are solutions of the corresponding one-body Schrödinger equations. The Slater determinant constructed from the one-body orbitals satisfy the linear multi-particle Schrödinger equation for non-interacting electrons forming multi-particle orbitals governed by the Pauli principle and possessing certain appropriate statistical properties. This linear equation can be equipped with a Coulomb interaction between electrons. The modern practice of Quantum Chemistry shows already that when a two body interaction is taken into account we obtain a realistic multi-particle spectral picture and the corresponding dynamics. This observation was confirmed, see [15], in a rigorous analysis of the zero-range model of multi-particle system with only two-body collisions taken into account.

A rigorous few body quantum mechanics on a quantum network is not developed yet, though there are few recent papers concerning two-body solvable models for 1d quantum networks. The difficulty of the problem appears from the highly inconvenient multi-particle configuration space, even for two-body problem on a junction, see for instance [16]. Luckily, taking into account the multi-particle interaction does not change essentially the structure of the band spectrum, though some new branches may appear. Based on above motivation we focus in this paper only on one-particle spectral problems on quantum networks. Most interesting are so-called scattering problems formally arising from comparison of spectral properties of the Schrödinger operator on the quantum network and on an unperturbed analog obtained by splitting away the vertex domains, by applying zero boundary conditions on the bottom sections  $\Gamma$  of the wires. Unfortunately this splitting and the corresponding matching re-instoring the connection between the wires and the vertex domain. are infinite-dimensional on the bottom sections  $\Gamma$ . Hence the elegant Glazman theory, see [18], which is very efficient in 1-D case, cannot be applied in the 2D case where we are studying spectral properties of a Hamiltonian of the quantum system composed of several weakly connected blocks. Indeed, the main tool of the theory - von Neumann's operator extension - is efficient only in the case when the weak connection is finite-dimensional. Note that in 1-D networks the matching condition is imposed on 0-D sections, and hence is finite-dimensional. This is actually an attractive feature and a main motivation of numerous papers on 1-D Quantum Networks in the last two decades, including the papers quoted above.

As we have said, in this paper we consider mainly in the 2-D (or, potentially, even higher dimensional) environment and focus on the problems of resonance scattering caused by the spectral properties of the relevant Schrödinger operator on the vertex domain. The 1-D features appear as single-mode scattering on the first spectra band in the resulting solvable model, but the multi-mode scattering remains within reach of our analysis. This comes at the cost of having to assume (realistic) matching conditions on the bottom sections of the scattering Ansatz in the wires to the solution of the Schrödinger equation on the vertex domain, as opposed to quite general considerations. We organize these matching conditions around our version of the Dirichlet-to-Neumann map, introduced in [21], and developed in later publications, see [26–29]. The corresponding matching on the bottom sections is finite-dimensional, but still allows us to observe the transformation of the discrete spectrum of the Schrödinger operator on the vertex domain into the resonance features of the relevant scattering problem.

It is in fact this transformation which defines one of main difficulties in the analysis of a general resonance scattering system and is caused by the eigenvalues of the compact subsystem, embedded into the continuous spectrum of the reservoir weakly connected to it. From a naive point of view, the weak connection may be taken into account by a standard analytic perturbation procedure. Indeed, for a selfadjoint operator  $A_0$  in the Hilbert space  $E$ , with discrete spectrum, and the small self-adjoint perturbation  $\varepsilon V$ ,  $\|\varepsilon V\| \leq \varepsilon$ , defines, for each simple isolated eigenvalue  $\lambda_s^0$  of  $A_0$

$$2\varepsilon < \min_{t \neq s} |\lambda_s - \lambda_t| \equiv \rho_s$$

a branch of eigenvalues  $\lambda_s^\varepsilon$  of the perturbed operator  $A_\varepsilon := A_0 + \varepsilon V$  represented by a geometrically convergent series

$$\lambda_s^\varepsilon = \lambda_s^0 + \varepsilon \lambda_s^0(1) + \varepsilon^2 \lambda_s^0(2) + \varepsilon^3 \lambda_s^0(3) + \dots,$$

and the corresponding branch of eigenfunctions, see [17].

Unfortunately, this standard analytic perturbation approach is not efficient for the case of dense discrete spectrum, where the spacing  $\rho$  is small. It is also not applicable, generally, to operators with eigenvalues embedded in the continuous spectrum, where the “spacing”  $\rho$  vanishes. But this is precisely the case of a quantum Network with infinite wires.

Interestingly, the development of radio-location during WWII met a similar difficulty in the analysis of scattering problems on networks of electromagnetic wave guides, in particular on junctions. The scattering on the junction is a typical perturbation problem for operators with embedded eigenvalues. The perturbation of the problem with embedded eigenvalues causes the transformation of real eigenvalues on the vertex domain of the junction into complex resonances, which can’t be easily embedded into the framework of selfadjoint operators. An elegant realization of this program was proposed by P. Lax and R. Phillips, see [30] for equations of second order in time, such as the wave equation. However not for the Schrödinger equation.

Luckily this obstacle can be mended by transferring to the stationary spectral problem, but again the main obstacle arising from the embedded eigenvalues is unavoidable.

To escape the difficulties caused by small or zero spacing in the case of operators with continuous (or dense discrete) spectrum, one may hope to substitute the unperturbed Hamiltonian  $A_0$  by a fitted solvable model  $A^\varepsilon$ , and then develop an analytic perturbation procedure between the perturbed Hamiltonian  $A_\varepsilon$  and the model  $A^\varepsilon$ . This two-step procedure  $A_0 \rightarrow A^\varepsilon \rightarrow A_\varepsilon$  is a modification of the usual analytic perturbation procedure, and was suggested implicitly by H. Poincaré for problems related to celestial mechanics, see [31], and used effectively for the analysis of Coulomb scattering by Murota and Dollard and subsequently in a general form for quantum problems by Prigogine. In fact in 1972 he announced, see [34], importance of the search

of a practical algorithm for the two-step analytic perturbation procedure

$$A_0 \longrightarrow A^\varepsilon \longrightarrow A_\varepsilon$$

implementing the above. This was probably inspired by the recent (at that time) work of Murota and Dollard, [32, 33], Prigogine attempted to find an Intermediate operator  $A^\varepsilon$  in the same form, as a function of the unperturbed operator  $A^\varepsilon = \Phi(A_0)$ . He also wanted to have the above two step analytic perturbation procedure on the whole Hilbert space. The search for the corresponding “intermediate operator”  $A^\varepsilon$  continued for almost 20 years, but did not give any results. Finally Prigogine declared that the intermediate operator with the expected properties does not exist and can’t be constructed.

In hindsight we now see that I. Prigogine’s proposal, based on the Intermediate Operator  $A^\varepsilon$ , was very close to success. His idea is commonly used by physicists in the form of an effective Hamiltonian of a complex quantum systems, and, after an essential modification, in [35] for “geometrical integration” in the dynamical problems of classical mechanics. For resonance scattering systems Poincare’s idea was implemented as a modified analytic perturbation procedure with a “jump-start” ( or kick-start) based on construction of a zero-range solvable model of the perturbed Hamiltonian, see [36]. The corresponding zero- range solvable model for the Quantum Network was constructed in [37].

In this review we present our findings in resonance scattering on quantum networks, based on the idea of an Intermediate Hamiltonian, which is constructed via imposing a semi-transparent finite-dimensional boundary condition on the bottom section of the semi-infinite wires, attached to the vertex domain of the junction, see §2 below. In §3 we discuss methods of construction of the scattering matrix based on straightforward computing for DN-map and in section 4 we aim on analytic perturbation procedure for a thin junction and observe the dependence of the scattering matrix on the spectral characteristics of the Schrödinger operator on the vertex domain of the junction. In section 5 we suggest a fitted zero-range model of a 2-D junction in the form of a Quantum Graph, equipped with the matrix Schrödinger operator with constant coefficients on the wires and a zero-range potential with an inner structure substituting the vertex domain with the relevant Schrödinger operator on it. The zero-range potential can be fitted such that the corresponding scattering matrix is approximated by the resonance factor of the full scattering matrix of the junction section 5.

The remaining part of the paper is dedicated to analysis of an elementary example of the simplest T-junction. On this example most of technical tools can be applied. In the Appendix we give a brief discussion of the classical matrix Rouché theorem, which plays a basic role in the resonance scattering.

Most of the material of the review, is presented without proofs, which are published in international mathematical and physical journals, see the references in the text. This review plays a dual role, as a bridge joining the mathematical demands of rapidly growing research area of the theoretical and computational nano-electronics with already developed area of spectral theory and boundary problems in modern mathematics, as we see it “from our corner”. On the other hand we hope to attract attention of young researchers to this area of the contact of the traditional and well developed area of spectral theory and boundary problems for partial differential equations - with a rapidly growing research of modern solid-state electronics, with it’s demand on new mathematical methods to match an advanced technology and new materials (e.g. carbon nano-structures), which may substitute the traditional Silicon-based structures in the nearest future.

We also anticipate a huge role of the fitted zero-range solvable models in quantum engineering, aiming on design and manufacturing of elements of computers of new generation. The fitted solvable zero-range models give most flexible tool of the mathematical modeling,

compared with classical partial differential equations of Quantum Mechanics, because they reveal a straightforward connections between the basic characteristics of materials employed and most important features of the structures designed. In particular we expect that the fitted zero-range solvable models would play an important role in modern solid-state theory, for design of composite structures with prescribed transport properties. In this connection we attract attention of the reader to our version of analysis of periodic multi-dimensional and sandwich structures, characterized by an extraordinary high mobility of electrons and holes, see [38]. Neither straightforward computing, nor the traditional analytic perturbation procedure for the Schrödinger equation would be able to reveal the high mobility features in the periodic multidimensional or sandwich structures which are naturally described by the corresponding zero-range models.

## 2. Scattering matrix via Intermediate DN map

We begin with more detail concerning the physical environment. The electron's dynamic on the quantum network, in particular, electron's scattering, is observed, roughly speaking, only on a spectral interval  $\Delta_T$  defined by the temperature  $T$ . This interval is centered at the Fermi level  $E_F$ , see [39] and is described, in terms of the scaled spectral parameter  $\lambda = 2m^*E\hbar^{-2}$  by the inequality  $2m^*\hbar^{-2}[E_F - \kappa T] < \lambda < 2m^*\hbar^{-2}[E_F + \kappa T]$ . Here  $m^*$  is the effective mass of the electron on the network. On the major part of the paper, if the opposite is not stated, we assume that the mass is isotropic, and, the Fermi level lies at the center of the first spectral band  $2m^*E_F\hbar^{-2} := \lambda_F = \pi^2\delta^{-2}5/2 + V_\delta$ .

In this paper the spin-dependent transport problem for a single electron with an effective mass  $m^*$  is studied on a star-shaped quantum network - a junction  $\Omega = \Omega_{int} \cup \omega$  - constructed on a surface  $\mathbf{S}$  of a semi-conductor of a vertex domain  $\Omega_{int}$  (a quantum well, of an arbitrary shape, with piecewise smooth boundary), and a few straight semi-infinite leads  $\omega^m$ ,  $\cup_{m=1}^M \omega^m =: \omega$  (quantum wires, of a constant width  $\delta$ ) attached to  $\Omega_{int}$  at the bottom sections  $\Gamma^m$ ,  $\cup_{m=1}^M \Gamma^m =: \Gamma$ . In strong

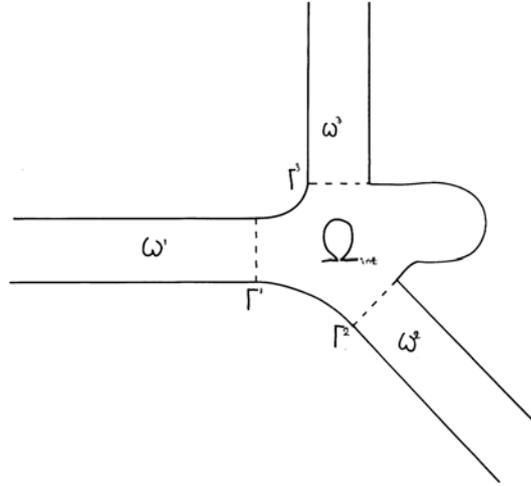


FIG. 2. General T-junction. The bottom sections  $\Gamma^s$  of the wires  $\omega^s$  are denoted by the stroked lines.

normal electric field the dynamic of the electron on the network is described by the Schrödinger equation which is transformed, after separation of time and scaling of energy  $E \rightarrow \lambda = 2m^*E\hbar^{-2}$ , to the spectral problem on  $\Omega$  for the Schrödinger operator

$$\mathcal{L}\psi = -\Delta\psi + H_R\psi + V_\delta\psi = \lambda\psi,$$

on 2-spinor  $\psi$ , with the spin-orbital interaction defined the symmetrized Rashba term:

$$H_R = \alpha(x)[\sigma, p] + [\sigma, p]\alpha(x), \quad p = i\nabla,$$

containing the Rashba - factor  $\alpha$ , see [40], defined by the magnitude of the normal component of electric field. Hereafter we assume, that the normal component of the electric field and the corresponding factor  $\alpha$  vanish near the boundary  $\partial\Omega_{int}$  and on the wires. Thus the spin-orbital interaction is present on the vertex domain of the junction, but it is switched off on the wires.

We assume that the temperature is low and the Fermi level  $\Lambda = 2m^*E_F\hbar^{-2}$  lies deep enough compared to the potential on the surface  $\mathbf{S}$  of the semiconductor outside  $\Omega$ , to assume that  $\psi$  vanishes on the boundary of the network. The electrostatic potential  $V_{delta}$  is real and piecewise continuous on the network and is constant,  $V_\delta = V_\infty$ , on the wires, magnetic field is absent. We consider also the Schrödinger equation  $L\psi = \lambda\psi$ , on the quantum well  $\Omega_{in}$  with  $L$  defined by the same potential and Rashba term as in  $\mathcal{L}$ . We consider the selfadjoint operators  $L^D, L^N$  in  $L_2(\Omega_{in})$ , with Dirichlet and Neumann boundary conditions on  $\Gamma$  and Dirichlet boundary condition on the remaining part of the piecewise smooth boundary  $\partial\Omega_{int} \setminus \Gamma$ . These operators as well as the one-electron Hamiltonians  $\mathcal{L}$ , are selfadjoint in the Hilbert spaces  $L_2(\Omega_{in}), L_2(\Omega)$  of all square-integrable functions on the  $\Omega_{in}, \Omega$ , on the domain consisting of  $W_2^2 \cap W_2^1$  in  $\Omega, \Omega_{in}$  respectively, satisfying the above boundary conditions, see [26].

The spectrum of  $L^D, L^N$  in  $L_2(\Omega_{in})$  is discrete, and the spectrum of  $\mathcal{L}$  contains an absolutely-continuous part, see [26]. Transport properties of the junction are defined by the structure of the eigenfunctions of continuous spectrum of  $\mathcal{L}$  - scattered waves, see below. The continuous spectrum of the Schrödinger operator  $\mathcal{L}$  on the junction, see [26], consists of a countable number of spectral branches  $[\pi^2 l^2 \delta^{-2} + V_\infty)$ , and has constant multiplicity on each spectral band  $[\pi^2 l^2 \delta^{-2} + V_\delta, \pi^2 (l+1)^2 \delta^{-2} + V_\infty \equiv \Delta_l]$ , increasing at each threshold  $\pi^2 l^2 \delta^{-2} + V_\delta$  by a standard jump equal to the total number  $M$  of the wires attached to the vertex domain. If the Fermi level is situated at the center of the first spectral band, the temperature interval  $\Delta_T$  is situated, for low temperature  $T$ , on the first spectral band, hence the first branch  $[\pi^2 \delta^{-2} + V_\infty, \infty)$  of the continuous spectrum is an open channel for the scattering dynamic, and all other branches are closed. Then we need the scattered waves only on the first spectral branch. We can construct them based on the cross-section spinors  $e_m(y) = \sqrt{2/\delta} \sin \pi y l \delta^{-1} \nu_m$ ,  $m = 1, 2, \dots, M$  with  $l = 1$ . Hereafter we use the coordinates  $x^\parallel, x^\perp$  along and across the wires,  $\omega^m = (x : 0 < x^\parallel < \infty, 0 < x^\perp < \delta)$ . Denote by  $E_+ := \bigvee_m \sin \pi x^\perp \delta^{-1} \nu_m$  the cross-section subspace of the spinors in the open channel in the wires, and by  $E_- = L_2(\Gamma) \ominus E_+$  its orthogonal complement in the Hilbert space  $L_2(\Gamma)$  of all square integrable functions on the bottom sections of the wires,  $\Gamma = \bigcup_m \Gamma^m$ . Hereafter we call  $E_+, E_-$  the entrance subspaces of the open and closed channels respectively. The scattered waves are constructed via matching on  $\Gamma$  of solutions of the Schrödinger equation  $L\psi = \lambda\psi$  in  $\Omega_{int}$  with the scattering Ansatz  $\vec{\psi}(x, \lambda) = \{\psi_l^m(x, \lambda)\}$  in the wires. Generally, for arbitrary position of the Fermi level  $\Lambda_F$ , the scattering Ansatz is combined of oscillating modes, with  $l : \pi^2 l^2 \delta^{-2} + V_\infty < \Lambda_F$ , and evanescent modes, with  $l : \pi^2 l^2 \delta^{-2} + V_\infty > \Lambda_F$  in the wires with exponential behavior at infinity:

$$\begin{aligned} \chi_\pm^l(x) &:= \exp\left(\pm i \sqrt{\lambda - V_\delta - \pi^2 l^2 \delta^{-2}} x^\parallel\right) e_l(x^\perp), \quad \lambda > \pi^2 l^2 \delta^{-2}, \\ \xi^l(x) &:= \exp\left(-\sqrt{\pi^2 l^2 \delta^{-2} + V_\delta - \lambda} x^\parallel\right) e_l(x^\perp), \quad \lambda < \pi^2 l^2 \delta^{-2}, \end{aligned}$$

spanned by the cross-section eigen-spinors  $e_l(x^\perp) = \sqrt{2/\delta} e^l \sin \pi l x^\perp \delta^{-1}, l = 1, 2, \dots$ :

$$\psi_l^m(x) = \begin{cases} \chi_+^l(x) + \sum_{\pi^2 r^2 / \delta^2 < \lambda} S_{l,r}^{m,m} \chi_r^-(x) & + \sum_{\pi^2 r^2 / \delta^2 > \lambda} S_{l,r}^{m,m} \xi_r^-(x), \quad x \in \omega^m \\ \sum_{\pi^2 r^2 / \delta^2 < \lambda} S_{l,r}^{m,n} \chi_r^-(x) & + \sum_{\pi^2 r^2 / \delta^2 > \lambda} S_{l,r}^{n,m} \xi_r^-(x), \quad x \in \omega^n, \quad n \neq m. \end{cases} \quad (1)$$

The quantum wells and the quantum wires are usually manufactured as a certain relief on the surface  $S$  of the semiconductor.

If the scaled Fermi level  $\Lambda_F = 2m^*E_F\hbar^{-2}$  is situated inside the first spectral band  $\Delta_1 = [V_\infty + \frac{\pi^2}{\delta^2}, V_\infty + 4\frac{\pi^2}{\delta^2}]$  of the wires ( for instance, in the middle of it  $\Lambda_F \equiv \Lambda = V_\infty + \frac{5}{2}\frac{\pi^2}{\delta^2}$ ) then  $\Delta_1$  plays the role of the conductivity band in the wires and the junction has metallic properties. We assume additionally the temperature  $T$  so low, that the scattering processes are observed only on the essential spectral interval

$$\Delta_T = [\Lambda - 2m^*\kappa T\hbar^2, \Lambda + 2m^*\kappa T\hbar^2] \subset \Delta_1, \quad (2)$$

which is situated entirely inside the first spectral band. If the electron's density is low, the main contribution to the scattering picture is defined by one-body processes. Hence we study the scattering on the first spectral band  $\Delta_1 = [\pi^2\delta^{-2}, 4\pi^2\delta^{-2}]$  of the open channel, and represent the cross-section space  $L_2(\Gamma) =: E$  as an orthogonal sum of the entrance subspaces  $E_\pm$  of the open and closed spectral channels respectively:

$$E_+ = \bigvee_{m=1}^M e_1^m, \quad E_- = \bigvee_{m=1}^M \bigvee_{l=2}^\infty e_l^m, \quad P_{E_\pm} =: P_\pm. \quad (3)$$

The infinite linear system for the coefficients of the scattering Ansatz, obtained from the matching conditions, can be solved, if the Green functions  $G_{\Omega_{int}}^D \equiv G_{int}^D$  of the Schrödinger operators  $L_{\Omega_{int}}^D \equiv L_{int}^D$  in  $L_2(\Omega_{int})$ , with Dirichlet boundary conditions is constructed. The operator  $L_{int}^D$  is defined on  $W_2^2$ -functions in  $\Omega_{int}$ , with the Meixner conditions,  $u \in W_2^2 \cap W_2^1$  which allow only limited singularity at the inner corner points:

$$L_{int}^D u = -\Delta u + V u = \lambda u, \quad u|_{\partial\Omega_f} = 0. \quad (4)$$

The Green function is found from the equation:

$$L_{int}^D G_{int}^D = -\Delta G_{int}^D + V G_{int}^D = \lambda G_{int}^D + \delta(x-y), \quad G_{int}^D|_{\partial\Omega_{int}} = 0. \quad (5)$$

Hereafter we denote by  $\sigma^D$  the spectrum of  $L_{int}^D$ . According to the general theory of second-order elliptic equations, the solution  $u$  of the boundary problem

$$-\Delta u + V u = \lambda u, \quad u|_\Gamma = u_\Gamma, \quad u|_{\partial\Omega_f \setminus \Gamma} = 0. \quad (6)$$

is represented by the Poisson map

$$u(x) = \int_\Gamma \mathcal{P}_{\Omega_{int}}(x, \gamma, \lambda) u_{\Omega_{int}}(\gamma) d\gamma,$$

involving the Poisson kernel  $\mathcal{P}_{int}(x, \gamma) = -\partial G_{\Omega_{int}}^D(x, \gamma)/\partial n_\Gamma$ . The corresponding boundary current on  $\Gamma$  is calculated as

$$\frac{\partial u}{\partial n} \Big|_{x \in \Gamma} = - \int_\Gamma \frac{\partial^2 G_{\Omega_{int}}^D(x, \gamma, \lambda)}{\partial n_x \partial n_\gamma} u_{\Omega_{int}}(\gamma) d\Gamma =: \mathcal{DN}_{\Omega_{int}}(\lambda) u_\Gamma.$$

This formal integral operator is the restriction onto  $\Gamma$  of the Dirichlet-to-Neumann map, see [41–43] and denote as  $\mathcal{DN}_\Gamma$ . For the sake of brevity we call it here “relative DN-map”. The relative DN- map is a Nevanlinna class function  $\mathcal{DN}_\Gamma(\lambda) > 0$  for  $\text{Im } \lambda \leq 0$ , with poles at the eigenvalues of the corresponding Schrödinger operator  $L_{\Omega_{int}}^D = L_{int}^D$ . For the vertex domain with a smooth boundary the relative DN-map is a pseudo-differential operator of order 1: for  $W_2^2(\Omega)$  solutions  $u$  the DN-map acts from  $W_2^{3/2}(\Gamma)$  to  $W_2^{1/2}(\Gamma)$  and for  $W_2^{3/2}(\Omega)$  generalized solutions the D-map acts from  $W_2^1(\Gamma)$  to  $L_2(\Gamma)$ .

We consider also the boundary problem

$$-\Delta u + Vu = \lambda u, \quad \frac{\partial u}{\partial n}\Big|_{\Gamma} = \rho_{\Gamma}, \quad u\Big|_{\partial\Omega_f \setminus \Gamma} = 0. \quad (7)$$

and the operator

$$L_{\Gamma}^N = -\Delta u + Vu, \quad \frac{\partial u}{\partial n}\Big|_{\Gamma} = 0, \quad u\Big|_{\partial\Omega_f \setminus \Gamma} = 0. \quad (8)$$

with the relative Neumann Green function  $G_{\Omega}^N$ :

$$L_{\Omega}^N G_{\Omega}^N = -\Delta G_{\Omega}^N + V G_{\Omega}^N = \lambda G_{\Omega}^N + \delta(x - y), \quad G_{\Omega}^N\Big|_{\partial\Omega_{int} \setminus \Gamma} = 0, \quad \frac{\partial G_{\Omega}^N}{\partial n_x}\Big|_{\Gamma} = 0. \quad (9)$$

The map

$$u(x) = \int_{\Gamma} G_{\Omega}^N(x, \gamma, \lambda) \rho_{\Gamma}(\gamma) d\Gamma =: Q_{\Gamma}^{\Omega} \rho_{\Gamma}, \quad x \in \Omega_{int},$$

gives a solution of the relative Neumann boundary problem.

$$L_{int}^N u = -\Delta u + Vu = \lambda u, \quad u\Big|_{\partial\Omega_{int} \setminus \Gamma} = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial n_x}\Big|_{\Gamma} = \rho_{\Gamma}. \quad (10)$$

The trace of the solution on  $\Gamma$

$$u(x)\Big|_{\Gamma} = \int_{\Gamma} G_{int}^N(x, \gamma) \rho_{\Gamma} d\Gamma =: \mathcal{N}\mathcal{D}_{\Gamma} \frac{\partial \psi}{\partial n}\Big|_{\Gamma}, \quad x \in \Gamma,$$

defines the relative Neumann-to-Dirichlet map  $\mathcal{N}\mathcal{D}_{\Gamma}$  which is inverse to the relative Dirichlet-to-Neumann map defined above,

$$\mathcal{N}\mathcal{D}_{\Gamma} \mathcal{D}\mathcal{N}_{\Gamma} = I_{\Gamma}.$$

For  $W_2^2$  solutions  $u$  of the above Schrödinger equation in  $\Omega_{int}$  with the smooth boundary the corresponding DN-map acts, on the set of all regular spectral points  $\lambda$  of the Neumann Schrödinger, from  $W_2^{1/2}(\Gamma)$  onto  $W_2^{3/2}(\Gamma)$ . For  $W_2^{3/2}$  solutions the ND-map acts from  $L_2(\Gamma)$  onto  $W_2^1(\Gamma)$ . Hereafter we omit the lower index  $\Gamma$  on the  $\mathcal{D}\mathcal{N}_{\Gamma}, \mathcal{N}\mathcal{D}_{\Gamma}$  notations

$$\mathcal{D}\mathcal{N}_{\Gamma} \equiv \mathcal{D}\mathcal{N}, \quad \mathcal{N}\mathcal{D}_{\Gamma} \equiv \mathcal{N}\mathcal{D}.$$

The coefficients of the scattering Ansatz (1) can be found, in principle, from the infinite linear system which is obtained by substitution of the scattering Ansatz into the matching condition (see [26]). An important part of the calculation is the proof of the formula for the DN-map in terms of the  $G_{\Omega}^D$  (see [26]), or, respectively, a similar formula for the ND-map in terms of  $G_{\Gamma}^N$ . Selecting  $E_{\pm}$  as indicated above, (3), represent the ND-map of  $L_{\Omega}^N \equiv L_{int}^N$  by  $2 \times 2$  operator matrix with elements  $\mathcal{N}\mathcal{D}_{\pm, \pm} \equiv P_{\pm} \mathcal{N}\mathcal{D}_{\Gamma} P_{\pm}$

$$\mathcal{N}\mathcal{D}_{\Gamma} = \begin{pmatrix} \mathcal{N}\mathcal{D}_{++} & \mathcal{N}\mathcal{D}_{+-} \\ \mathcal{N}\mathcal{D}_{-+} & \mathcal{N}\mathcal{D}_{--} \end{pmatrix}. \quad (11)$$

A similar decomposition of the DN-map of the Schrödinger operator  $L_{\Gamma}^D$  on  $\Omega_{int}$

$$\mathcal{D}\mathcal{N}_{\Gamma} = \begin{pmatrix} \mathcal{D}\mathcal{N}_{++} & \mathcal{D}\mathcal{N}_{+-} \\ \mathcal{D}\mathcal{N}_{-+} & \mathcal{D}\mathcal{N}_{--} \end{pmatrix} \quad (12)$$

was used in [26] in the course of construction of a convenient representation for the scattering matrix on the open spectral bands. Denoting the thresholds  $\pi^2 l^2 d^{-2} \equiv \lambda_l$ ,  $l = 1, 2, \dots$ , we introduce the exponents of the modes in the open and close channels:

$$\begin{aligned} K_+ &= \sum_m \sum_{open} \sqrt{\lambda - \lambda_l} e_l^m \langle e_l^m \rangle = \sum_m \sqrt{\lambda - \frac{\pi^2}{\delta^2}} e_1^m \langle e_1^m \rangle, \\ K_- &= \sum_m \sum_{closed} \sqrt{\lambda_l - \lambda} e_l^m \langle e_l^m \rangle = \sum_m \sum_{l \geq 2} \sqrt{\lambda_l - \lambda} e_l^m \langle e_l^m \rangle. \end{aligned} \quad (13)$$

Hereafter we use the standard bra/ket notations,  $e \gg \langle e' | u \rightarrow e \langle e' | u \rangle$ , with the bar on the first factor of the dot-product in  $E = L_2(\Gamma)$ . The exponents of oscillating and decreasing modes on the first spectral band spanned by the vectors  $e_{\pm} \in E_{\pm}$  are represented as:

$$\chi_{\pm} e_{\pm} = e^{\pm iK+x} e_{\pm}, \quad \xi_{-} e_{-} = e^{-K-x} e_{-}.$$

The matrices  $S_{l,r}^{m,n}$  and  $s_{l,r}^{m,n}$ , which are defined by the matching of the scattering Ansatz to the solution of the homogeneous equation on  $\Omega_{int}$ , constitute respectively the *scattering matrix* – the square table of amplitudes in front of the oscillating modes in open channels ( $l = 1$ ):

$$S = \sum_{m,n=1}^M \sum S_{1,1}^{m,n} e_1^m \rangle \langle e_1^n,$$

and the table of amplitudes in front of the evanescent modes

$$s = \sum_{m,n=1}^M \sum_{1,r \geq 2} s_{1,r}^{m,n} e_1^m \rangle \langle e_r^n.$$

With above notations introduced, the Ansatz (1) for the scattered wave initiated by the plain wave, incoming from  $\infty$  with the cross-section spinor  $e \in E_+$ , can be represented as

$$\Psi_e = e^{iK+x} e + e^{-iK+x} S e + e^{-K-x} s e. \quad (14)$$

Inserting this Ansatz formally into the boundary condition at the bottom section  $\Gamma$ , we can obtain an explicit expression for the scattering matrix in terms of matrix elements  $\mathcal{DN}$ ,  $\mathcal{ND}$  combined into the aggregates

$$\mathcal{M} = \mathcal{DN}_{++} - \mathcal{DN}_{+-} \frac{I}{\mathcal{DN}_{--} + K_-} \mathcal{DN}_{-+} \quad (15)$$

$$\mathcal{N} = \mathcal{ND}_{++} - \mathcal{ND}_{+-} K_- \frac{I}{I_- + \mathcal{ND}_{--} K_-} \mathcal{ND}_{-+}, \quad (16)$$

see the Theorem 2.1 below. To calculate the aggregates we need to verify the existence of the inverse of the denominators

$$[\mathcal{DN}_{--} + K_-] \equiv \mathcal{D}^D, \quad [I_- + \mathcal{ND}_{--} K_-] \equiv \mathcal{D}^N,$$

on the major part of the conductance spectral band. The width  $\delta$  of the leads can serve as a small parameter in the course of calculation of the scattering matrix. Thin networks, with small  $\delta$ , are characterized by large distance between the neighboring spectral thresholds:

$$\frac{\pi^2(l+1)^2}{\delta^2} - \frac{\pi^2 l^2}{\delta^2} = \frac{(2l+1)\pi^2}{\delta^2}.$$

It is noticed in [26] that, for a “thin junction”, the denominator  $\mathcal{DN}_{--} + K_-$  is invertible on a major part of a properly selected essential spectral interval  $\Delta_T$ , where the DN-map is represented as a sum of a rational function and a regular correcting term:

$$\mathcal{DN} = \sum_{\lambda_s \in \Delta} \frac{\frac{\partial \varphi_s}{\partial n} \rangle \langle \frac{\partial \varphi_s}{\partial n}}{\lambda_s - \lambda} + \mathcal{K}^{\Delta_1} =: \mathcal{DN}^{\Delta} + \mathcal{K}^{\Delta}, \quad (17)$$

The zeros of the denominator  $\mathcal{DN}_{--} + K_-$  on  $\Delta_T$  have an important operator-theoretic meaning: they are eigenvalues of the *Intermediate Hamiltonian*, see [21, 26] and a discussion in Appendix 2. Hereafter we consider the rational approximation (17) and the corresponding rational approximation of  $\mathcal{DN}_{--} = P_- \mathcal{DN} P_-$ :

$$\mathcal{DN}_{--} = \mathcal{DN}_{--}^{\Delta} + \mathcal{K}_{--}^{\Delta}, \quad (18)$$

with a regular “error”  $\mathcal{K}_{--}^\Delta$  on a complex neighborhood  $G(\Delta)$  of the essential spectral interval  $\Delta_T$ .

**Definition 2.1.** We call the junction  $\Omega$  thin in closed channels on  $\Delta_T$  if  $\mathcal{K}_{--}^\Delta + K_-$  is invertible on  $\Delta_T$ .

This is true if, in particular, if  $K_-$  dominates  $\mathcal{K}_{--}^\Delta$  either in  $W_2^1(\Gamma)$  or in  $W_2^{3/2}(\Gamma)$

$$\sup_{\Delta} \| K_-^{-1} \mathcal{K}_{--}^\Delta \|_{W_2^1(\Gamma)} < 1, \quad \text{or} \quad \sup_{\Delta} \| K_-^{-1} \mathcal{K}_{--}^\Delta \|_{W_2^{3/2}(\Gamma)} < 1 \quad (19)$$

We will use the following test for the invertibility of the denominator  $\mathcal{D}^D$  in 15(see [26]):

**Lemma 2.1.** If the junction is thin in closed channels,  $\Delta_T$ , then the denominator  $K_- + \mathcal{DN}_{--}^\Delta(\lambda) \equiv \mathcal{D}$  of the intermediate DN-map is invertible on the corresponding “major part of the essential spectral interval” - the complement of the sufficiently small, depending on  $\mathcal{K}_{--}^\Delta$ ,  $K_-$ , neighborhood set of zeros  $Z_\Delta \subset \Delta$  of the determinant of the finite-dimensional matrix-function :

$$Z_\Delta = \left\{ \lambda : \det \left[ I + (\mathcal{K}_{--}^\Delta + K_-)^{-1} \mathcal{DN}_{--}^\Delta(\lambda) \right] = 0 \right\}.$$

The zeros of the denominator are the eigenvalues of the Intermediate Hamiltonian  $L_{int}^D$ .

**Theorem 2.1.** The substitution of the scattering Ansatz (1) into the matching conditions on  $\hat{\Delta}$  gives the following formula for the scattering matrix on  $\hat{\Delta}$

$$S = [iK_+ + \mathcal{M}]^{-1} [iK_+ - \mathcal{M}], \quad (20)$$

$$S = [\mathcal{N}iK_+ + 1]^{-1} [\mathcal{N}iK_+ - 1]. \quad (21)$$

*Proof.* The scattering Ansatz generated by the entrance vector  $e \in E_+$  is constituted by the incoming wave  $e^{iK_+x}e$ , the transmitted/reflected wave  $e^{-iK_+x}Se$  and the evanescent wave  $e^{-K_-x}se$ :

$$\Psi_e = e^{iK_+x}e + e^{-iK_+x}Se + e^{-K_-x}se.$$

The boundary data of the Scattering Ansatz at the bottom sections  $\Gamma$  should match on  $\Gamma$  the boundary data of the solution of the homogeneous Schrödinger equation inside  $\Omega_{int}$ :

$$\begin{aligned} L_{int}\psi &= \lambda\psi, & \psi \Big|_{\partial\Omega_{int}\setminus\Gamma} &= 0, \\ \psi \Big|_{\Gamma} &= \psi_e(0) = e + Se + se, & \frac{\partial\psi}{\partial n} \Big|_{\Gamma} &= \psi'_e(0) = iK_+e - iK_+Se - K_-se. \end{aligned} \quad (22)$$

Using the matrix representations (12 and 11) for  $\mathcal{DN}$ ,  $\mathcal{ND}$ , we obtain from (22) two equivalent linear systems which describe matching conditions on  $\Gamma$

$$\begin{aligned} iK_+(1 - S)e &= \mathcal{DN}_{++}(1 + S)e + \mathcal{DN}_{+-}se, \\ -K_-se &= \mathcal{DN}_{-+}(1 + S)e + \mathcal{DN}_{--}se, \end{aligned} \quad (23)$$

and

$$\begin{aligned} (I + S)e &= \mathcal{ND}_{++}iK_+(I - S)e - \mathcal{ND}_{+-}K_-se, \\ [I + \mathcal{ND}_{--}K_-]se &= \mathcal{ND}_{-+}iK_+(I - S)e - \mathcal{ND}_{--}se. \end{aligned} \quad (24)$$

Eliminating the component  $se$  from them and using the former notations  $\mathcal{M}$ ,  $\mathcal{N}$  we obtain the announced representation for the scattering matrix (20,21).

*The end of the proof*

Consider the operator  $\mathcal{L}$  defined by the above Schrödinger differential expression on the junction  $\Omega = \Omega_{int} \cup \omega$ , with zero Dirichlet condition on the boundary  $\partial\Omega$ . It is essentially

self-adjoint on the domain of smooth functions  $u$ , subject to the Meixner restriction  $u \in W_2^1(\Omega)$ . Assume that the entrance space  $E = L_2(\Gamma)$  on the cross-sections  $\Gamma$  is decomposed as  $(E_+ \oplus E_-)$ . We use the former notations  $P_{\pm}$  for the orthogonal projections in  $E$  onto  $E_{\pm}$ . Consider the Glazman splitting  $\mathcal{L}_{\Gamma}$  obtained from  $\mathcal{L}$  by imposing an additional *partial zero boundary condition* on the bottom sections  $\Gamma$  of the leads:

$$P_+ u|_{\Gamma} = 0, \quad (25)$$

complemented by the standard smooth matching condition on  $\Gamma$  in closed channels. The operator  $\mathcal{L}$  is split by this boundary conditions into an orthogonal sum of two operators:

$$\mathcal{L} \longrightarrow L_{\Lambda} \oplus l_{\Lambda} = \mathcal{L}_{\Lambda}.$$

Here  $l^0 = -\frac{d^2}{dx^2} + \frac{\pi^2}{\delta^2} + V_{\delta}$  in  $L^2(0, \infty) \times E_+$   $=: \mathcal{H}_+$ , with zero boundary condition at the origin  $u(0) = 0$ , and  $L^0$  is defined in the orthogonal sum of the channel space  $L^2(0, \infty) \times E_- =: \mathcal{H}_-$  of the closed channels and  $L_2(\Omega_{int})$  on  $W_2^2$ -smooth functions, subject to the Meixner condition and the matching condition on  $\Gamma$  in closed channels:

$$L_{\Lambda} : D(L_{\Lambda}) \longrightarrow L_2(\Omega_{int}) \oplus \mathcal{H}_-.$$

**Theorem 2.2.** *The operators  $L_{\Lambda}$ ,  $l_{\Lambda}$  are essentially self-adjoint. The absolutely continuous components of spectra of the corresponding self-adjoint extensions are*

$$\begin{aligned} \sigma_a(l_{\Lambda}) &= [\lambda_1, \infty), \quad \text{with multiplicity } M, \\ \sigma_a(L_{\Lambda}) &= \bigcup_{l=2}^{\infty} [\lambda_l, \infty) =: \bigcup_{l \geq 1} \sigma_a^l. \end{aligned} \quad (26)$$

where each branch  $\sigma_a^l$  has multiplicity  $M$ , and the total multiplicity is growing stepwise on the thresholds  $\lambda_l$  separating the spectral bands  $\Delta_l = [\lambda_l, \lambda_{l+1}]$ . The spectral multiplicity of the absolutely-continuous spectrum of  $L_{\Lambda}$  on the spectral bands  $\Delta_l$  is equal to  $Ml(l+1)/2$ . The discrete spectrum of  $L_{\Lambda}$  consists of a countable set of eigenvalues  $\lambda_s^{\Lambda}$  accumulating at infinity. The singular spectrum of  $L^0$  is empty.

The relation  $\mathcal{M}\mathcal{N} = I$  observed from comparison of the formulae (21), (20) has an important operator-theoretic meaning. It is derived from the fact that  $\mathcal{M}$ ,  $\mathcal{N}$  are respectively DN and ND-maps of the Intermediate Hamiltonian – the part  $L^0$  of the Glazman splitting

$$\mathcal{L} \longrightarrow \mathcal{L}_{\Lambda} = L_{\Lambda} \oplus l_{\Lambda}. \quad (27)$$

defined by the partial boundary condition  $P_+ u|_{\Gamma} = 0$ . Contrary to the standard splitting  $\mathcal{L} \longrightarrow L_{int} \oplus L^{\omega}$ , this splitting (27) is finite-dimensional – see [18]. The poles of  $\mathcal{M}$  on the first spectral band, below  $\lambda_{min}$ , are the eigenvalues of  $L_{\Lambda}$ .

### 2.1. Boundary conditions at the vertex

The formula (15) gives a practical algorithm of calculation of the scattering matrix based on energy-dependent boundary condition on the scope  $\Gamma$  of all bottom sections adjacent to the given vertex domain  $\Omega_{int}$ : the scattering matrix is obtained via matching the solution  $\Psi(x, p)$  of the Schrödinger equation in the open channels of the wires

$$-\frac{d^2 \Psi}{dx^2} + K_+^2 \Psi = \lambda \Psi$$

satisfying the boundary condition at the bottom section

$$\left. \frac{dPsi}{dx} \right|_{\Gamma} = \mathcal{M}(\lambda) \Psi \Big|_{\Gamma}.$$

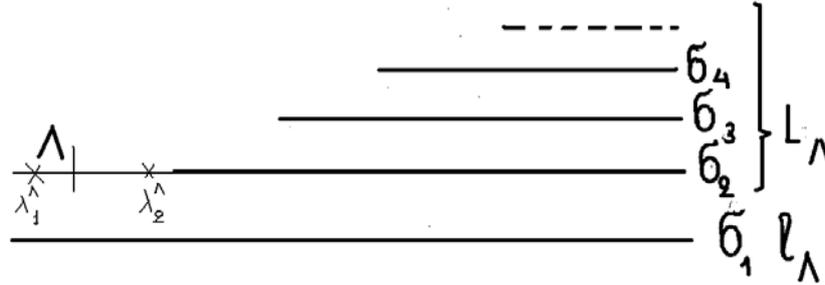


FIG. 3. The intermediate Hamiltonian  $L_\Lambda$  inherits the closed branches of the continuous spectrum of the unperturbed operator. The part  $l_\Lambda$  of the split operator inherits the first - open - branch of the spectrum of the split operator. The resonance eigenvalues of the intermediate Hamiltonian define the resonance conductance of the junction

It may provoke the reader to follow the classical idea of E. Wigner, see [19], to substitute a compactly supported potential of the Schrödinger operator in the scattering problem by the corresponding energy-dependent boundary condition on a sphere of a ball containing the support of the potential, and then find the scattering matrix from the boundary condition bearing the information on the inner problem on the ball- the Dirichle -to- Neumann map of the corresponding Schrödinger operator on the ball. Unfortunately the price to pay for this simplified approach to the scattering problem is too high: though formally the above spectral problem with an energy-dependent boundary condition allows to calculate the scattering problem, yet the basic laws of quantum mechanics are violated: the problem with the energy dependent boundary condition does not depend a selfadjoint operator, hence, just formally, we can't define a natural quantum dynamics based on it. and hence can't use it for mathematical modeling of quantum processes. Nevertheless the temptation to calculate the scattering matrix based on above energy-dependent boundary condition is too high, and, fortunately, the energy dependence may be, to some extent ignored. Indeed, consider the 1-D star-graph with  $n$  rays outgoing from the vertex point  $\vec{x} = 0$ , with the Schrödinger operator  $l = -\frac{d^2}{dx^2}$  on it. Integration by parts with smooth functions  $u, v$  permits to calculate the boundary form:

$$J(\vec{u}, \vec{u}) = \langle l\vec{u}, \vec{v} \rangle - \langle \vec{u}, l\vec{u} \rangle = \sum_{m=1}^N [\bar{u}'_m v_m - \bar{u}_m v'_m]. \quad (28)$$

Probably the simplest nontrivial family of hermitian boundary condition can be parametrized by complex  $N$  - vectors  $\vec{\beta}$  in the following form:

$$\vec{u}' \parallel \vec{\beta}, \vec{u} \perp \vec{\beta}, \text{ or } \vec{u} \parallel \vec{\beta}, \vec{u}' \perp \vec{\beta}. \quad (29)$$

This boundary condition was proposed in [59], with the vector  $\vec{\beta} = (1, \beta, 1)$ , as a detail of a simplest solvable model of a symmetric T - junction, and soon became popular in practical design of simplest junctions, see [60, 61]. Physical meaning of the phenomenological parameter  $\vec{\beta}$  was

interpreted in [27], for low temperatures and thin junctions, in terms of a resonance eigenfunction on the corresponding vertex domain. Here is a sketch of the corresponding reasoning.

It is known that the scattering processes are observed for energy close to Fermi-level,  $\Lambda - \frac{2m^*\kappa T}{\hbar^2} < \lambda < \Lambda + \frac{2m^*\kappa T}{\hbar^2}$ . Assume that there is a simple eigenvalue of the Intermediate Hamiltonian  $L^\Lambda$ , which coincides with the Fermi level,  $\lambda_1 = \Lambda$ , and the corresponding eigenfunction of the Intermediate Hamiltonian is  $\psi$ , so that the Intermediate DN-map admits the rational approximation  $\mathcal{DN}_\Lambda = \frac{\frac{\partial \psi_1(\gamma)}{\partial n} \langle \frac{\partial \psi_1(\gamma')}{\partial n} \rangle}{\lambda - \lambda_1} + \mathcal{K}(\gamma, \gamma')$ , with an hermitian integral operator  $\mathcal{K}$ . If the Fermi level is situated on the first spectral band  $\frac{\pi^2}{\delta^2} + V_{infy} < \Lambda < 4\frac{\pi^2}{\delta^2} + V_{infy}$ ,  $\Lambda \approx \frac{5}{2}\frac{\pi^2}{\delta^2} + V_{infy}$ , and the residue of the polar term of the DN-map at  $\lambda_1$  is

$$\frac{\partial \psi_1(\gamma)}{\partial n} \langle \frac{\partial \psi_1(\gamma')}{\partial n} \rangle = d\nu \langle \nu' \equiv dP_1, \quad (29)$$

then, with  $P_1 = \nu \rangle \langle \nu'$  we have, the rational approximation for the intermediate DN-map on the essential spectral interval  $\Delta = [\Lambda - \frac{2m^*\kappa T}{\hbar^2}, \Lambda + \frac{2m^*\kappa T}{\hbar^2}]$   $\mathcal{DN}(\lambda) = dP_1 + \mathcal{K}$ , and an asymptotic for the scattering matrix  $S(p)$ , for the resonance values of momentum  $p, p^2 = \lambda - [\frac{\pi^2}{\delta^2} + V_{infy}] \approx \Lambda - [\frac{\pi^2}{\delta^2} + V_{infy}] = p_1^2 \approx \frac{3}{2}\frac{\pi^2}{\delta^2}$  dominating  $\mathcal{K}$ :

$$S(p) \approx \frac{ip + d\frac{P_1}{p_1^2 - p^2}}{ip - d\frac{P_1}{p_1^2 - p^2}} \approx P_1^\perp + \frac{[p - p_1 + id(2p_1^2)^{-1}][p + p_1 + id(2p_1^2)^{-1}]}{[p - p_1 - id(2p_1^2)^{-1}][p + p_1 - id(2p_1^2)^{-1]}} P_1. \quad (30)$$

This asymptotic corresponds to the relevant asymptotic for the intermediate DN-map:

$$\mathcal{DN}_\Lambda = \frac{d P_1}{p^2 - p_1^2}, \text{ with } P_1 = \nu \rangle \langle \nu \quad (31)$$

or the boundary condition

$$\frac{\partial u}{\partial n} \Big|_\Gamma = \frac{dP_1}{p^2 - p_1^2} u \Big|_\Gamma : \frac{\partial u}{\partial n} \Big|_\Gamma \approx \nu. \quad (32)$$

Then  $d(p^2 - p_1^2) \frac{\partial u}{\partial n} \Big|_\Gamma = P_1 u \Big|_\Gamma$  implies, for zero temperature,  $(p^2 - p_1^2) P_1 u \Big|_\Gamma = 0$ . Comparison of (30,32) with (29) allows to interpret the phenomenological parameter  $\vec{\beta} = \nu$ . The scattering matrix recovered from the model  $S \approx P_\perp - P_1$  does not depend on the spectral parameter, but is unitary and gives a reasonable first-step approximation for low temperature. Similar reasoning with ND - map gives an interpretation for the second boundary condition in the pair (29).

### 3. Direct computing with the intermediate Hamiltonian

The importance of direct calculation of the Dirichlet-to-Neumann map of a vertex domain for the spectral analysis of the Laplacian on a manifold with cusps was noticed in [9, 12, 13]. Based on these observations Levitin, see [14] proposed a formal algorithm for the calculation of the DN-map of a Laplacian on a compact domain  $\Omega_{int}$  in terms of the bi-linear form of the Laplacian with respect to a basis of solutions of boundary problems with the boundary data defined by corresponding basis in  $L_2(\partial\Omega_{int})$ .

Our approach here to the one-body scattering problem is based on the Intermediate Hamiltonian  $L_\Lambda$  which is defined as a selfadjoint operator on the orthogonal complement of the open channels  $L_2(R_+) \times E_+$ , with the boundary condition on the inner and exterior sides

$\Gamma_{int}$ ,  $\Gamma_{ext}$  of the bottom sections  $\Gamma$  of the wires:

$$P_+u \Big|_{\Gamma} = 0, \quad P_- \frac{\partial u}{\partial n} \Big|_{\Gamma_{int}} = P_- \frac{\partial u}{\partial n} \Big|_{\Gamma_{ext}}, \quad P_-u \Big|_{\Gamma_{int}} = P_-u \Big|_{\Gamma_{ext}}. \quad (33)$$

The matching conditions applied to the boundary values of the Sobolev class solutions of the homogeneous equation  $\mathcal{L}$  on  $\Omega = \Omega_{int} \cup \omega$  with the spectral parameter from the first spectral band  $\Delta_1$ , can be substituted by the Robin-type boundary condition at the bottom section,

$$P_- \frac{\partial u}{\partial n} \Big|_{\Gamma_{int}} = K_- u \Big|_{\Gamma_{int}}, \quad P_+u \Big|_{\Gamma_{int}} = 0, \quad u \Big|_{\partial\Omega_{int} \setminus \Gamma_{int}} = 0 \quad (34)$$

because the component of the solution in the wires can be found via separation of variables. The above boundary condition (34) for fixed  $\lambda \in \Delta_1$  is selfadjoint, since  $K_-(\lambda) > 0$  and hence the restriction of the inverse of the Intermediate Hamiltonian onto  $L_2(\Omega_{int})$  is represented, thanks to L. Schwartz's theorem [44], in the form of an integral operator with a kernel  $G_\Lambda$ , playing the role of the Green function of the restriction of the inverse onto the vertex domain  $\Omega_{int}$  of the junction:

$$P_{L_2(\Omega_{int})} (L_\Lambda - \lambda I) f(x) = \int_{\Omega_{int}} G_\Lambda(x, s) f(s) d\Omega_{int}, \quad \text{for } f \in L_2(\Omega_{int}), \quad x \in \Omega_{int} \quad (35)$$

The Green function  $G_\Lambda(x, s)$  pertain the typical 2D logarithmic singularity at the pole  $x = s$ , and defines the Poisson kernel on the inner side  $\Gamma_{int}$  of the bottom section:

$$P_{\Gamma_{int}}(x, s) = -\frac{\partial G_\Lambda}{\partial n_s}, \quad s \in \Gamma_{int}, \quad x \in \Omega_{int}.$$

The component of the Green function in  $\Omega_{int}$  can be found as a solution of the inhomogeneous equation

$$-\Delta\psi + H_R\psi + V_\delta\psi - \lambda\psi = \delta(x - s),$$

with the above condition (34) on the boundary.

The algorithm suggested in [14] can be adjusted for calculation of the relative DN-map, the intermediate DN map, and spectral characteristics of the intermediate Hamiltonian. Eventually, we are able to estimate the positions of resonances and the evaluate the resonance states based on the matrix-valued Rouché theorem and the above exact formulas for the scattering matrix, see Theorem 2.1. This bridges the computational and analytical approaches to the scattering problem on the junction.

### 3.1. Calculation of the relative DN-map and ND-map

Let  $\{\varphi_n\}$ ,  $n = 1, 2, \dots$  be an orthogonal basis in  $L_2(\Gamma)$ . We consider two relative boundary problems for the Schrödinger equation  $Lu = \lambda u$ :

$$Lu = \lambda u, \quad u \Big|_{\Gamma} = \varphi_n, \quad u \Big|_{\partial\Omega_{int} \setminus \Gamma} = 0, \quad n = 1, 2, \dots$$

and

$$Lu = \lambda u, \quad \frac{\partial u}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = \varphi_n, \quad u \Big|_{\partial\Omega_{int} \setminus \Gamma} = 0, \quad n = 1, 2, \dots$$

The boundary problems have unique finite energy solutions in the Sobolev class  $W_2^2(\Omega_{int}) \cap W_2^1(\Omega_{int})$  if the spectral parameter  $\lambda$  does not lie on the spectrum of the corresponding spectral problem. A straightforward integration by parts with solutions  $\Phi_i^D$  of the first, or  $\Phi_j^N$  of the second, boundary problem yields

$$\int_{\Gamma} \frac{\partial \bar{\Phi}_i^D(\gamma)}{\partial n} \Phi_k^D(\gamma) d\Gamma = \int_{\Omega_{int}} [\nabla \bar{\Phi}_i^D(x) \nabla \Phi_k^D(x) + (\bar{H}_r \bar{\Phi}_i^D(x) + V_\delta \bar{\Phi}_i^D(x) - \lambda \bar{\Phi}_i^D(x)) \Phi_k^D(x)] d\Omega_{int} d\Omega \quad (36)$$

and, respectively

$$\int_{\Gamma} \frac{\partial \bar{\Phi}_i^N(\gamma)}{\partial n} \Phi_k^N(\gamma) d\Gamma = \int_{\Omega_{int}} [\nabla \bar{\Phi}_i^N(x) \nabla \Phi_k^N(x) + (\bar{H}_r \bar{\Phi}_i^N(x) + V_\delta \bar{\Phi}_i^N(x) - \lambda \bar{\Phi}_i^N(x)) \Phi_k^N(x)] d\Omega_{int} d\Omega \quad (37)$$

The former integral is the matrix element of the relative DN-map

$$\int_{\Gamma} \frac{\partial \bar{\Phi}_i^D(\gamma)}{\partial n} \Phi_k^D(\gamma) d\Gamma = \langle \mathcal{DN}_{\Gamma} \varphi_i, \varphi_k \rangle_{L_2(\Gamma)}$$

element, and the latter is the matrix of the ND-map:

$$\int_{\Gamma} \frac{\partial \bar{\Phi}_i^N(\gamma)}{\partial n} \Phi_k^N(\gamma) d\Gamma = \langle \varphi_i, \mathcal{ND} \varphi_k \rangle_{L_2(\Gamma)}$$

Due to the uniqueness here for elliptic equations the spectra of the the relative Dirichlet and Neumann problems do not overlap and hence for a given value  $\lambda \in \Delta_1$  of the spectral parameter, either the matrix  $\mathcal{DN}$  or  $\mathcal{ND}$  is regular.

### 3.2. Calculation of the intermediate DN-map

The above calculation for the relative DN-map and ND-map can be now effected using fairly standard software. However, the above formulas (20) and (21) for the scattering matrix derived in Theorem 2.1 require the intermediate DN and ND maps. These maps are defined based on solutions of another pair of boundary problems.

Assuming that the entrance subspace  $L_2(\Gamma) \equiv E$  of the wires is decomposed as an orthogonal sum  $E = E_+ \oplus E_-$  of the entrance subspaces of the open and closed channels, we construct the basis in  $E$  as an orthogonal sum of bases  $\{\varphi_s^+\} \subset E_+$  and  $\{\varphi_s^-\} \subset E_-$ . These bases can be selected from the eigenfunctions of the Laplacian  $-\Delta^\perp$  on the bottom cross-sections  $\Gamma$ , so that the exponents  $K_\pm$  have a diagonal form in the basis. Since the eigenvalues  $\lambda_s^\pm$  of the Laplacian  $-\Delta^\perp$  serve as thresholds in the exponents, we obtain the spectral representations for the exponents in terms of the projectors  $P_s \equiv \varphi_s^- \langle \varphi_s^-$

$$K_+(\lambda) = \sum_{\lambda_s < \Lambda} \sqrt{\lambda - \lambda_s} P_s, \quad K_-(\lambda) = \sum_{\lambda_s > \Lambda} \sqrt{\lambda - \lambda_s} P_s^-,$$

and a similar representations for  $P_\pm$ :  $P_+ = \sum_{\lambda_s < \Lambda} P_s^+$ ,  $P_- = \sum_{\lambda_s > \Lambda} P_s^-$ .

If the spectral point  $\lambda$  is not an eigenvalue of the Intermediate Hamiltonian, then the intermediate boundary problems

$$\mathcal{L}u = \lambda u, \quad u \Big|_{\partial\Omega_{int} \setminus \Gamma} = 0, \quad P_- \left[ \frac{\partial u}{\partial n} + K_- u \right] \Big|_{\Gamma} = 0, \quad P_+ u \Big|_{\Gamma} = \varphi_s^+, \quad (38)$$

$$\mathcal{L}u = \lambda u, \quad u \Big|_{\partial\Omega_{int} \setminus \Gamma} = 0, \quad P_- \left[ \frac{\partial u}{\partial n} + K_- u \right] \Big|_{\Gamma} = 0, \quad P_+ \frac{\partial u}{\partial n} \Big|_{\Gamma} = \varphi_s^+. \quad (39)$$

Solutions of the above boundary problems are denoted hereafter as  $\Phi_{intm,i}^D$ ,  $\Phi_{intm,i}^N$ . The bi-linear form of the intermediate DN and ND maps are represented as:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{DN}_\Lambda \varphi_i^+, \varphi_k^+ \rangle &= \langle P_+ \frac{\partial \Phi_{intm,i}^D}{\partial n} \Big|_\Gamma, \varphi_k^+ \rangle \\ &= \int_{\Omega_{int}} [\nabla \bar{\Phi}_{intm,i}^D(x) \nabla \Phi_{intm,k}^D(x) + (\bar{H}_r + V_\delta - \lambda I) \bar{\Phi}_{intm,i}^D(x) \Phi_{intm,k}^D(x)] d\Omega_{int} \quad (40) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle \varphi_i^+, \mathcal{ND}_\Lambda \varphi_k^+ \rangle &= \langle P_+ \frac{\partial \Phi_i^N}{\partial n} \Big|_\Gamma, \Phi_{intm,k}^N \rangle \\ &= \int_{\Omega_{int}} [\nabla \bar{\Phi}_{intm,i}^N(x) \nabla \Phi_{intm,k}^N(x) + (\bar{H}_r + V_\delta - \lambda I) \bar{\Phi}_{intm,i}^N(x) \Phi_{intm,k}^N(x)] d\Omega_{int}. \quad (41) \end{aligned}$$

Hence for each spectral point  $\lambda \in \Delta_1$  at least one of the formulas (20) or (21) derived in the Theorem 2.1 can be used as a convenient representation of the scattering matrix.

Unfortunately the boundary problem for the Intermediate Hamiltonian is not standard: there is no commercial software to compute the solution of the problems (38) and (39). One of prime aims of this paper is to attract the attention of specialists in these matters to these important problems.

### 3.3. Straightforward computing for the scattering matrix and resonances

The above non-spectral approach to the calculations of the DN and ND maps permits us to calculate the polar terms of the DN-map and reveal the resonance character of the scattering matrix near the eigenvalues of the intermediate Hamiltonian without a formal solution of the spectral problem.

Assume that the the scaled Fermi level  $\Lambda$  is situated within the first spectral band

$$\Lambda \in \Delta_1 = [\pi^2 \delta^{-2} + V_\infty, 4\pi^2 \delta^{-2} + V_\infty]$$

The eigenvalues of the Intermediate Hamiltonian  $L_{intm}^D$  coincide with the poles of the Intermediate DN-map  $\mathcal{DN}_\Lambda$ . Due to the the connection between the DN-map and the ND-map,  $\mathcal{DN}_\Lambda \mathcal{ND}_\Lambda = I$ , the eigenvalues of the Intermediate Hamiltonian therefore coincide with zeros of  $\mathcal{ND}_\Lambda = I$ .

Consider an isolated simple eigenvalue  $\lambda_{intm}^1$  of the Intermediate Hamiltonian as a zero of  $\mathcal{ND}_\Lambda = I$ :  $\mathcal{ND}_\Lambda(\lambda_{intm}^1) e_{intm}^1 = 0$ , or  $\mathcal{ND}_\Lambda(\lambda_{intm}^1) Q_{intm}^1 = 0$ , with orthogonal projection  $O_1 = e_{intm}^1 \langle e_{intm}^1$ . In terms of an orthogonal decomposition of  $E_+ = E_1 \oplus E_1^\perp$  with  $E_1 \equiv \text{span}\{e_{intm}^1\}$ , the matrix of  $\mathcal{ND}_\Lambda$  is represented as  $\mathcal{ND}_\Lambda(\lambda) = d_1(\lambda - \lambda_{intm}^1) Q_{intm}^1 + \mathcal{ND}_\Lambda^\perp$  with  $\mathcal{ND}_\Lambda^\perp(\lambda_{intm}^1)$  invertible on  $E_1^\perp$ , or in matrix form

$$\mathcal{ND}_\Lambda^\perp(\lambda) = \begin{pmatrix} d_1(\lambda - \lambda_{intm}^1) & (\lambda - \lambda_{intm}^1) \mathcal{ND}_{1\perp} \\ (\lambda - \lambda_{intm}^1) \mathcal{ND}_{\perp 1} & \mathcal{ND}_{\perp\perp} \end{pmatrix}$$

analytic near  $\lambda_1$  and with nontrivial residue  $d_1 \neq 0$  and where  $\mathcal{ND}_{\perp 1}(\lambda)$  can be calculated by the symmetry principle to be  $\mathcal{ND}_{+1\perp}(\bar{\lambda})$ . Then  $\mathcal{DN}_\Lambda$  is also represented near  $\lambda_1$  in the matrix form

$$\mathcal{DN}_\Lambda = \begin{pmatrix} d_1^{-1}(\lambda - \lambda_{intm}^1)^{-1} & \mathcal{DN}_{1\perp} \\ \mathcal{ND}_{+1\perp} & \mathcal{DN}_{\perp\perp} \end{pmatrix} =: d_1^{-1}(\lambda_{intm}^1) \frac{Q_1}{\lambda - \lambda_{intm}^1} + \mathcal{K}(\lambda), \quad (42)$$

with analytic bounded matrix elements  $\mathcal{DN}_{1\perp}, \mathcal{DN}_{\perp\perp}$  uniquely defined near  $\lambda_1$  by  $d_1$  and the matrices  $\mathcal{ND}_{1\perp}, \mathcal{ND}_{\perp\perp}$ . Hence the scattering matrix near the zero  $\lambda_1$  of the ND-map is represented as

$$S(\lambda) = \left[ iK_+ + \frac{d_1^{-1} Q_1}{\lambda - \lambda_{intm}^1} + \mathcal{K}(\lambda) \right]^{-1} \left[ iK_+ - \frac{d_1^{-1} Q_1}{\lambda - \lambda_{intm}^1} - \mathcal{K}(\lambda) \right]. \quad (43)$$

For thin junctions and low temperature the numerator and the denominator of the scattering matrix admit a rational approximation on the essential spectral interval  $G_\Delta$  and its complex neighborhood:

$$\begin{aligned} \mathcal{K}(\lambda) &= \mathcal{K}(\lambda_{int}^1) + [\mathcal{K}(\lambda) - \mathcal{K}(\lambda_{int}^1)] \equiv \mathcal{K}(\lambda_{int}^1) + \delta\mathcal{K}(\lambda), \quad \lambda \in G_\Delta, \\ iK_+ - \frac{d_1^{-1}Q_1}{\lambda - \lambda_{int}^1} - \mathcal{K}(\lambda) &\approx iK_+ - \frac{d_1^{-1}Q_1}{\lambda - \lambda_{int}^1} - \mathcal{K}(\lambda_{int}^1) \end{aligned}$$

if the error  $\delta\mathcal{K}(\lambda)$  is dominated by  $K_+$ . Then the scattering matrix can be approximated, on an essential part of the neighborhood  $G_\Delta$  (not too close to the zeros of the approximations:

$$S(\lambda) \approx S_{appr}(\lambda) = \left[ iK_+ + \frac{d_1^{-1}Q_1}{\lambda - \lambda_{int}^1} + \mathcal{K}(\lambda_{int}^1) \right]^{-1} \left[ iK_+ - \frac{d_1^{-1}Q_1}{\lambda - \lambda_{int}^1} - \mathcal{K}(\lambda_{int}^1) \right]. \quad (44)$$

In that case the resonances of the full scattering matrix can be calculated approximately using of the operator-valued Rouché theorem, see [45] and Appendix 3 below, based on the rational approximation (42) of  $\mathcal{DN}_\Lambda$  on a complex neighborhood  $G_\Delta$  of the essential spectral interval  $\Delta_T$ .

In the case when there are few eigenvalues of the Intermediate Hamiltonian  $\lambda_{int}^s$ ,  $s = 1, 2 \dots N_{\Delta_T}$  on the essential spectral interval  $\Delta_T$ , we can use the corresponding few-pole rational approximation of the intermediate DN-map

$$\mathcal{DN}_\Lambda = \sum_{\lambda_{int}^s \in \Delta_T} (d_s)^{-1} \frac{Q_s}{\lambda - \lambda_{int}^s} + \mathcal{K}(\lambda) = \sum_{\lambda_{int}^s \in \Delta_T} (d_s)^{-1} \frac{Q_s}{\lambda - \lambda_{int}^s} + \mathcal{K}_{\Delta_T}(\lambda) + \delta\mathcal{K}(\lambda) \quad (45)$$

with a rational hermitian matrix function  $\mathcal{K}_{\Delta_T}$  regular on  $G_\Delta$ , and a small error  $\delta\mathcal{K}(\lambda)$ . Under the condition of domination for thin junction, that is  $\|K_+^{-1}\delta\mathcal{K}(\lambda)\| < 1$  on the complex neighborhood  $G_\Delta$ , we can substitute the intermediate DN- map on  $G_\Delta$  by the leading terms of the rational approximation

$$\mathcal{DN}_\Lambda \longrightarrow \sum_{\lambda_{int}^s \in \Delta_T} (d_s)^{-1} \frac{Q_s}{\lambda - \lambda_{int}^s} + \mathcal{K}_{\Delta_T}(\lambda) \equiv \mathcal{DN}_\Lambda^{\Delta_T},$$

so that the zeros of  $iK_+ - \mathcal{DN}_\Lambda$  and the zeros of  $iK_+ - \mathcal{DN}_\Lambda^{\Delta_T}$  do not deviate too much from each other, due to matrix Rouché theorem. Then on a major part of the complex neighborhood  $G_\Delta$  of the essential spectral interval  $\Delta_T$  - not too close to zeros of the numerator and the denominator of the ‘‘approximate’’ scattering matrix- we have

$$S \approx S_{appr} = \frac{iK_+ + \mathcal{DN}_\Lambda^{\Delta_T}}{iK_+ - \mathcal{DN}_\Lambda^{\Delta_T}}. \quad (46)$$

Unfortunately the matrix Rouché theorem gives only an estimation of the deviation of zeros of the perturbed matrix function from the zeros of the non-perturbed one, but does not provide a convergent process for calculation of the perturbed zeros. A construction of such an algorithm, especially in the case of several zeros of the unperturbed matrix function on  $G_{\Delta_T}$ , remains an important problem of analytic perturbation theory of Quantum Networks. We discuss this in the next section.

#### 4. A Krein formula with compensated singularities for the intermediate DN-map

The semi-analytic approach to the calculation of the scattering matrix described in the previous section does not reveal the intuitively expected connection between the eigenvalues of the Dirichlet Schrödinger operator on the vertex domain of the junction and the resonances. On

the other hand, the standard technique of analytic perturbation theory, based on comparison of the resolvents  $R_\lambda^A, R_\lambda^{A_0}$  of the unperturbed and the perturbed operators  $A_0, A = A_0 + V$ , yield the Lippmann-Schwinger equation, [62],

$$R_\lambda^A = R_\lambda^{A_0} - R_\lambda^{A_0} V R_\lambda^A,$$

with singularities on the spectrum of the unperturbed operator in both terms of the right side. This prevents straightforward use of the Lippmann-Schwinger equation for the calculation of scattered waves and the scattering matrix. Practical use of this equation in the 1D case shows however, that the singularities of the solution at the spectrum of the unperturbed operator are compensated.

In this section, following [29], we propose a modified analytic perturbation procedure to observe the compensation of singularities on the spectrum of the unperturbed operator in the solution of the Lippmann-Schwinger equation. The proposed semi-analytic construction allows us to avoid the singularities on the spectrum of the unperturbed operator and reveal the influence of the perturbation on the scattering matrix already on the first step of the perturbation procedure, under condition that the junction is “relatively thin”.

We assume that the temperature  $T$  is *low*, so that the essential spectral interval  $\Delta_T$  lies within the conductivity band  $\Delta_1 = [\lambda_{max}, \lambda_{min}]$  between the lower threshold  $\lambda_{min}$  of the closed channels and the upper threshold  $\lambda_{max}$  of the open channels.

In the case when the conductivity band is just the first spectral band we have  $\Delta_1 = [\pi^2 \delta^{-2} + V_\infty, 4\pi^2 \delta^{-2} + V_\infty]$ . Our prime aim here is to construct a rational approximation of the relative DN-map at (15) of the Intermediate Hamiltonian:

$$\mathcal{DN}_\Lambda g = \mathcal{DN}_{++}g - \mathcal{DN}_{+-} \frac{I}{\mathcal{DN}_{--} + K_-} \mathcal{DN}_{-+}g \quad (47)$$

on an essential part  $\Delta_T$  of the first spectral band, taking into account the compensation of singularities on the spectrum of the unperturbed operator.

We represent the relative DN-map  $\mathcal{DN}$  of  $L_{int}^D$  on the essential spectral interval as a sum

$$\mathcal{DN} = \mathcal{DN}^{\Delta_T} + \mathcal{K} \quad (48)$$

of the rational expression constituted by the polar terms at the eigenvalues of the Dirichlet Schrödinger operator  $L_{int}^D, \lambda_s \in \Delta_T$ . We use this rational approximation on a complex neighborhood  $G_{\Delta_T}$  of  $\Delta_T$ . We will use also matrix elements of  $\mathcal{DN}$  obtained via framing it by the projections  $P_\pm$ , for instance

$$P_+ \mathcal{DN} P_- = P_+ \mathcal{DN}^{\Delta_T} P_- + P_+ \mathcal{K} P_- := \mathcal{DN}_{+-}^{\Delta_T} + \mathcal{K}_{+-}.$$

Due to the spectral representation of  $\mathcal{DN}$ , see [26], we have

$$\mathcal{DN}_{+-}^{\Delta_T} = \sum_{\lambda_s \in \Delta_T} \frac{P_+ \frac{\partial \varphi_s}{\partial n} \rangle \langle P_+ \frac{\partial \varphi_s}{\partial n}}{\lambda - \lambda_s}, \quad (49)$$

where  $\varphi_s$  are the eigenfunctions of  $L_{int}^D$  on  $\Delta_T$ .

We introduce also the linear hull  $E^{\Delta_T} = \bigvee_s \{\varphi_s\}$  - an invariant subspace of  $L_{int}^D$  corresponding to the essential spectral interval  $\Delta_T$  and the part  $L^{\Delta_T} := \sum_{\lambda_s \in \Delta_T} \lambda_s \varphi_s \rangle \langle \varphi_s$  of  $L_{int}^D$  in the invariant subspace. To reveal the compensation of the singularities in  $\mathcal{DN}_\Lambda$  arising from the spectrum of  $L_{int}^D$ , we need to solve the equation:

$$[\mathcal{DN}_{--} + K_-]u = \mathcal{DN}_{-+}g$$

on the essential spectral interval  $\Delta_T$ . We are able to do that based on an analytic perturbation procedure if  $K_-$  can play the role of a large parameter on the essential spectral interval  $\Delta_T$  so that the inverse  $[\mathcal{K}_{--} + K_-]^{-1}$  exists on  $\Delta_T$ .

Denote by  $\mathcal{T}$  the map

$$\mathcal{T} = \sum_{\lambda_s \in \Delta_T} \varphi_s \left\langle \frac{\partial \varphi_s}{\partial n} \right|_{\Gamma} : E \longrightarrow E^{\Delta_T}$$

and introduce  $Q(\lambda)$ ,  $\mathcal{J}(\lambda)$  by

$$\mathcal{T} \frac{I}{\mathcal{K}_{--} + K_-} \mathcal{T}^+ := Q(\lambda) : E_{\Delta_T} \longrightarrow E^{\Delta_T}, \rightarrow E_{\Delta_T} \quad (50)$$

$$\left( P_+ - \mathcal{K}_{+-} P_- \frac{I}{\mathcal{K}_{--} + K_-} P_- \right) := \mathcal{J}(\lambda) : E \longrightarrow E_+ \quad (51)$$

A direct calculation, see [29], shows that the singularities in the first and second terms of (15) inherited from the non-perturbed operator are mutually compensated:

**Theorem 4.1. Compensation of singularities** *If  $K_-$  can play the role of a large parameter on the essential spectral interval  $\Delta_T$ , then the intermediate DN-map can be represented on  $\Delta_T$  as*

$$\mathcal{DN}_{\Lambda} = \mathcal{K}_{++} - -\mathcal{K}_{+-} \frac{I}{\mathcal{K}_{--} + K_-} \mathcal{K}_{-+} + P_+ \mathcal{J} \mathcal{T}^+ \left\langle \frac{I}{\lambda I - L^{\Delta_T} + Q(\lambda)} \right\rangle \mathcal{T} \mathcal{J}^+ P_+. \quad (52)$$

*Proof* We begin with the standard Krein formula (47) for the DN-map of the intermediate operator  $L_{\Lambda}^D$  on the essential spectral interval  $\Delta_T$ . Denote by  $\mathcal{DN}^{\Delta_T}$  the component of the DN-map of  $L_{int}$  on  $\Delta_T$  defined by the formula (49), and introduce similar notations for the matrix elements of  $\mathcal{DN}$  with respect to the orthogonal decomposition  $E = E_+ \oplus E_-$ , for instance

$$\mathcal{DN}_{+-} = \mathcal{DN}_{+-}^{\Delta_T} + \mathcal{K}_{+-}.$$

To calculate explicitly the second addendum in (47) we must solve the equation:

$$(\mathcal{DN}_{--} + K_-) u = \mathcal{DN}_{-+} g.$$

Using the local spectral representations of the above matrix elements of the rational approximation  $\mathcal{DN}^{\Delta_T}$  on  $\Delta_T$ , we get:

$$\mathcal{DN}_{--}^{\Delta_T} = P_- \sum_{\lambda_s \in \Delta_T} \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^{\Delta_T} - L^{\Delta_T}} \mathcal{T} P_-, \quad \mathcal{DN}_{-+}^{\Delta_T} = P_- \sum_{\lambda_s \in \Delta_T} \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^{\Delta_T} - L^{\Delta_T}} \mathcal{T} P_+.$$

Then, using the notation

$$\frac{\langle \frac{\partial \varphi_s}{\partial n}, u \rangle}{\lambda - \lambda_s} := v_s, \quad \sum_s \varphi_s \rangle v_s := \mathbf{v} = \frac{I}{\lambda I^{\Delta_T} - L^{\Delta_T}} \mathcal{T} u,$$

and invertibility of  $(K_- + \mathcal{K}_{--})$  we re-write the above equation

$$[\mathcal{DN}_{--}^{\Delta_T} u + (K_- + \mathcal{K}_{--})] u = [\mathcal{DN}_{-+}^{\Delta_T} + \mathcal{K}_{-+}] g$$

as

$$\frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{DN}_{--}^{\Delta_T} u + u = \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} [\mathcal{DN}_{-+}^{\Delta_T} + \mathcal{K}_{-+}] g. \quad (53)$$

Using this notation  $L^{\Delta_T}$ ,  $\mathcal{T}$ ,  $Q$  and the relevant representations for the matrix elements of the rational approximation of the standard DN-map, we obtain the following convenient equation for  $V$

$$[\lambda I^{\Delta} - L^{\Delta} + Q(\lambda)] V = Q \frac{I}{\lambda I^{\Delta} - L^{\Delta}} \mathcal{T} P_+ g - \mathcal{T} \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{K}_{-+} g.$$

and the corresponding representation for  $\mathbf{v}$

$$\mathbf{v} = \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta + Q(\lambda)} Q \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta} \mathcal{T} P_{+g} - \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta + Q(\lambda)} \mathcal{T} \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{K}_{-+g},$$

having in mind that the summation over  $s$  is extended on the set of all eigenvalues of  $L_{int}$  situated on the essential spectral interval  $\Delta_T$ . In this way we are able to calculate, based on (53),

$$\begin{aligned} u &= -\frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{T}^+ \mathbf{v} + \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta} \mathcal{T} P_{+g} + \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{K}_{-+g} \\ &= -\frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta + Q(\lambda)} \left[ Q \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta} \mathcal{T} P_{+g} + \mathcal{T} \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{K}_{-+g} \right] \\ &\quad + \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta} \mathcal{T} P_{+g} + \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{K}_{-+g} \end{aligned}$$

Thus

$$\begin{aligned} \mathcal{D}N^F g &= \mathcal{D}N_{++}^{\Delta_T} g + \mathcal{K}_{++g} - \mathcal{D}N_{+-}^{\Delta_T} u - \mathcal{K}_{+-} u & (54) \\ &= P_+ \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta} \mathcal{T} P_{+g} + \mathcal{K}_{++g} - P_+ \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta} \mathcal{T} P_{-} u - \mathcal{K}_{+-} u \\ &:= I_1 + I_2 + I_3 + I_4, \end{aligned}$$

where the most complicated term is

$$\begin{aligned} I_3 &= -P_+ \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta} \mathcal{T} P_{-} u \\ &= -P_+ \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta} Q(\lambda) \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta} \mathcal{T} P_{+g} - P_+ \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta} \mathcal{T} \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{K}_{-+g} \\ &\quad + \mathcal{K}_{+-} \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta + Q(\lambda)} \mathcal{T} \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{K}_{-+g} \\ &\quad + -\mathcal{K}_{+-} \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta} \mathcal{T} P_{+g} - \mathcal{K}_{+-} \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{K}_{-+g} \\ &= I_{31} + I_{32} + I_{33} + I_{34}. \end{aligned}$$

We now insert these calculations into formula (54) and collect the terms in the right hand side which contain the second power of  $[\lambda I^\Delta - L^\Delta]^{-1}$ . Thus

$$\begin{aligned} I_{31} + I_{33} &= -P_+ \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta} Q(\lambda) \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta} \mathcal{T} P_{+g} \\ &\quad + P_+ \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta} Q \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta + Q} Q \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta} \mathcal{T} P_{+g} \\ &= -P_+ \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta} \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta + Q} \mathcal{T} P_{+g}. \end{aligned}$$

Once this is done, we combine it with  $I_1$  to see

$$\begin{aligned} P_+ \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta} \mathcal{T} P_{+g} - P_+ \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta} \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta + Q} \mathcal{T} P_{+g} &= P_+ \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta + Q} \mathcal{T} P_{+g} \\ &:= J_1 g. \end{aligned}$$

Next we combine the terms  $I_{32} + I_{34}$  and  $I_{31} + I_{33}$  containing  $[\lambda I^\Delta - L^\Delta]^{-1}$ :

$$\begin{aligned} I_{32} + I_{34} &= -P_+ \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta} \left[ -I + Q \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta + Q} \right] \mathcal{T} \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{K}_{-+g} \\ &= -P_+ \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta + Q} \mathcal{T} \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{K}_{-+g} \\ &:= J_2 g, \end{aligned}$$

and

$$\begin{aligned} I_{41} + I_{43} &= \mathcal{K}_{+-} \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{T}^+ \left[ -I + \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta + Q} Q \right] \mathcal{T} P_{+g} \\ &= -\mathcal{K}_{+-} \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta + Q} \mathcal{T} P_{+g} \\ &:= J_3 g. \end{aligned}$$

We now see that no terms left in the right side of (54) with singularities  $[\lambda I^\Delta - L^\Delta]^{-1}$  inherited from the unperturbed operator - all these singularities are compensated. Assembling separately the terms  $J_1 g, J_2 g, J_3 g, I_{43}$  containing  $[\lambda I^\Delta - L^\Delta + Q]^{-1}$  and the regular terms  $I_2, I_{34}$ , we obtain the announced expression  $\mathcal{DN}^F g$

$$\begin{aligned} \mathcal{DN}^F g &= P_+ \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta + Q} \mathcal{T} P_{+g} - P_+ \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta + Q} \mathcal{T} \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{K}_{-+g} \\ &\quad - \mathcal{K}_{+-} \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta + Q} \mathcal{T} P_{+g} \\ &\quad + \mathcal{K}_{+-} \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{T}^+ \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta + Q(\lambda)} \mathcal{T} \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{K}_{-+g} \\ &\quad + \mathcal{K}_{++g} - \mathcal{K}_{+-} \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{K}_{-+g} \\ &= \left( P_+ \mathcal{T}^+ - \mathcal{K}_{+-} \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{T}^+ \right) \frac{I}{\lambda I^\Delta - L^\Delta + Q(\lambda)} \left( \mathcal{T} P_{+g} - \mathcal{T} \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{K}_{-+g} \right) \\ &\quad + \mathcal{K}_{++g} - \mathcal{K}_{+-} \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} \mathcal{K}_{-+g} \end{aligned}$$

The announced expression (52) for  $\mathcal{DN}^F$  is now obtained from the above formula by introducing the notation

$$P_+ - \mathcal{K}_{+-} \frac{I}{K_- + \mathcal{K}_{--}} := \mathcal{J}$$

The derived formula is extended to a complex neighborhood  $G_\Delta$  of the essential spectral interval using analyticity. Further analytical continuation is possible as well, but the estimates of leading and subordinate terms are obviously lost.  $\square$

The formula (52) contains details which should be calculated via an analytic perturbation procedure. If only a few steps are done in course of the calculation, we obtain an approximate expression  $\mathcal{DN}_\Delta^{\Delta_T}$  for the intermediate DN-map with compensated singularities. For low temperature on a thin junction the approximate DN-map on  $\Delta_T$  is just a finite sum of polar terms over the zeros  $\lambda_{\Delta_T}^s$  of the denominator  $\lambda I - L^{\Delta_T} + Q(\lambda)$  in (52) and a correction term  $\mathcal{K}_\Delta(\lambda)$

which is regular on a complex neighborhood  $G_{\Delta_T}$ :

$$\mathcal{DN}_{\Lambda}^{\Delta_T} = \sum_{\lambda_{\Delta_T}^s \in \Delta} (d_s)^{-1} \frac{Q_s}{\lambda - \lambda_{\Delta_T}^s} + \mathcal{K}_{\Delta}(\lambda),$$

If the Fermi level  $\Lambda$  is situated in the middle of the first spectral band, then for the thin junction the correcting term is dominated by the exponent  $K_+$  in open channels and the scattering matrix can be estimated on a major part of  $G_{\Delta_T}$  by the approximate expression

$$S_{appr} = \frac{iK_+ - \mathcal{DN}_{\Lambda}^{\Delta_T}}{iK_+ + \mathcal{DN}_{\Lambda}^{\Delta_T}}, \quad (55)$$

see an extended discussion of the one-pole approximation in [26].

## 5. A fitted zero-range solvable model for the quantum dot

The final expressions for the scattered waves on the junction in both preceding sections are obtained via matching of the standard scattering Ansatz in the wires  $\omega$  with the solutions of the intermediate boundary problem on the vertex domain  $\Omega_{int}$ .

One can substitute the Intermediate Operator in this construction by a finite matrix which plays the role of the inner structure in the corresponding operator extension scheme, see [63]. The problem of constructing the zero-range solvable model of the junction is then reduced to fitting the inner structure and the boundary condition at the contact  $\Gamma$  to the properties of the original problem for the Schrödinger operator in such a way that the model scattering matrix serves as an approximation of the original scattering matrix on a major part of the essential spectral interval  $\Delta_T$ , or on the major part of a complex neighborhood  $G_{\Delta_T}$  of it.

Consider the Schrödinger operator  $l_{\Lambda}$  on the open channels in  $L_2(\omega)$

$$l_{\Lambda}U = -\frac{d^2U}{dx^2} + \sum_{s,m} \frac{\pi^2 s^2}{\delta^2} p_s^m U + \mathbf{V}_{\infty}U, \quad 0 < x < \infty \quad (56)$$

defined on  $W_2^2(E_+, \mathbb{R}_+)$ , without boundary conditions at the origin. The boundary form of it is calculated via integration by parts:

$$\mathcal{J}_i(U, V) = \langle l_0^+ U, V \rangle - \langle U, l_0^+ V \rangle = \langle U'(0), V(0) \rangle - \langle U(0), V'(0) \rangle, \quad (57)$$

where  $U(0), V(0) \in E_+$  and the derivatives are taken in the outgoing direction on  $\Gamma$  with respect to  $\Omega_{int}$ .

The construction of the vertex part of the model will be through a major change of the original Intermediate Hamiltonian. Without loss of generality we can assume that the essential spectral interval  $\Delta_T$  lies strictly inside of the conductivity band - the first spectral band

$$\Delta_1 \subset [\lambda_{max}^{\Lambda}, \lambda_{min}^{\Lambda}] = [\pi^2 \delta^{-2} + V_{invty}, 4\pi^2 \delta^{-2} + V_{invty}]$$

and hence does not overlap with the continuous spectrum of the intermediate Hamiltonian  $L_{\Lambda}$ , so that  $\mathcal{DN}$  is selfadjoint on  $\Delta_T$ . As we have seen above, this assumption will be valid for thin junctions. According to [26] only a finite number  $N$  of eigenvalues of the Intermediate Hamiltonian are situated on  $\Delta_1 \supset \Delta_T$ . We assume that there are some resonance eigenvalues situated on  $\Delta_T$ .

### 5.1. A solvable model of a quantum dot

The operator extension procedure was invented by J. von Neumann for densely defined symmetric operators. However, in our situation we see that the restriction of a finite matrix is not densely defined. Nevertheless, under a condition that the basic pair of the deficiency subspaces  $N_i, N_{-i}$  are non-overlapping, a procedure of extension has been developed, see [51, 52, 63]. In this subsection we follow [63] in defining an operator extension procedure for the finite matrix.

Assume that the positive matrix  $A$  has simple spectrum and is defined by the spectral decomposition

$$A = \sum_r \alpha_r^2 P_r.$$

Here  $\alpha_r^2 > 0$  are eigenvalues of  $A$  and  $P_r = |\nu_r\rangle\langle\nu_r|$  are the corresponding orthogonal spectral projections. The eigenvalues and the boundary parameters  $\beta$  of the model, see below at (65), will be based on comparison of the scattering matrix of the model with the scattering matrix on  $\Delta_T$ .

Restriction of the matrix  $A$  is equivalent to selection of the deficiency subspace for a given value of the spectral parameter. We choose the deficiency subspace  $N_i$  as a generating subspace of

$$A : \bigvee_{k>0} A^k N_{-i} = E_A$$

such that

$$\frac{A + iI}{A - iI} N_i \cap N_i = 0, \quad \dim N_i = d$$

Set

$$D_0^A = (A - iI)^{-1} (E_A \ominus N_i)$$

and define the restriction of the inner Hamiltonian as  $A \rightarrow A_0 = A|_{D_0^A}$ . We develop the extension procedure for general  $N_i$  and fit it later based on the spectral data of the intermediate operator, see Theorems 5.2 and 5.3. In our construction  $N_i \subset E_A$  plays the role of the deficiency subspace at the spectral point  $i$ ,  $\dim N_i = d$ ,  $2d \leq N$  and the dual deficiency subspace is  $N_{-i} = \frac{A+iI}{A-iI} N_i$ .

The domain of the restricted operator  $A_0$  is not dense in  $E_A$ , because  $A$  is bounded. Nevertheless, since the deficiency subspaces  $N_{\pm i}$  do not overlap, the extension procedure for the orthogonal sum  $l_0 \oplus A_0$  can be developed. We will do it here with use of the symplectic formalism, see for instance [63]. In this case the ‘‘formal adjoint’’ operator for  $A_0$  is defined on the defect  $N_i + N_{-i} := \mathcal{N}$  by the von Neumann formula:  $A_0^+ e \pm i e = 0$  for  $e \in N_{\pm i}$ . Then the extension is constructed via restriction of the formal adjoint onto a certain plane in the defect where the boundary form vanishes (a ‘‘Lagrangian plane’’). According to the classical von Neumann construction all Lagrangian planes are parametrized by isometries  $V : N_i \rightarrow N_i$  in the form

$$\mathcal{T}_V = (I - V) N_i.$$

In the case when the deficiency subspaces do not overlap, the corresponding isometry is ‘‘admissible’’ and, according to [50], there exist a self-adjoint extension  $A_V$  of the restricted operator  $A_0$ . We need the following

**Lemma 5.1.** *The Lagrangian plane  $\mathcal{T}_V$  in the defect forms a non-zero angle with the domain  $D_0^A$  of the restricted operator  $A_0$ .*

*Proof* Indeed, if  $A_V$  is the extension, then on  $\mathcal{T}_V$  it coincides with the restriction of the formal adjoint, and on the domain  $D_0^A$  it coincides with  $A_0$ . Then assuming that  $\mathcal{T}_V$  and  $D_0^A$

overlap, we obtain, for some  $f^\perp \perp N_i$ ,  $\nu \in N_i$

$$\frac{1}{A - iI} f^\perp = \nu - V\nu.$$

Applying  $A_V - iI$  to both parts of this equation, we obtain

$$f^\perp = -2i\nu,$$

hence  $f^\perp = -2i\nu = 0$ .  $\square$

It follows from the Lemma that, once the extension is constructed on the Lagrangian plane, the whole construction of the extended operator can be finalized as a direct sum of the closure of the restricted operator and the extended operator on the Lagrangian plane.

Note that the operator extension procedure may be developed without the non-overlapping condition also, see [50]. In particular, in the case  $\dim E_A = 1$ , which is not formally covered by the above procedure, was analyzed in [53] independently of [50]. The relevant formulas for the scattering matrix and scattered waves remain true and may be verified by the direct calculation. We will use this fact below.

Choose an orthonormal basis in  $N_i$ , say  $\{f_s\}$ ,  $s = 1, 2, \dots, d$  a set of deficiency vectors of the restricted operator  $A_0$ . Then the vectors  $\hat{f}_s = \frac{A+iI}{A-iI} f_s$  form an orthonormal basis in the dual deficiency subspace  $N_{-i}$ . Under the non-overlapping condition one can use the formal adjoint operator  $A_0^+$  defined on the defect  $N_i + N_{-i} = \mathcal{N}$ :

$$u = \sum_{s=1}^d [x_s f_s + \hat{x}_s \hat{f}_s] \in \mathcal{N}, \quad (58)$$

by the von Neumann formula, see [18],

$$A_0^+ u = \sum_{s=1}^d [-i x_s f_s + i \hat{x}_s \hat{f}_s]. \quad (59)$$

In order to use the symplectic version of the operator-extension techniques we need to introduce in the defect a new basis  $w_{s,\pm}$ , on which the formal adjoint  $A_0^+$  is correctly defined due to the above non-overlapping condition:

$$\begin{aligned} w_{s,+} &= \frac{f_s + \hat{f}_s}{2} = \frac{A}{A - iI} f_s \\ w_{s,-} &= \frac{f_s - \hat{f}_s}{2i} = -\frac{I}{A - iI} f_s \end{aligned}$$

and so

$$A_0^+ w_{s,+} = w_{s,-} \quad A_0^+ w_{s,-} = -w_{s,+}$$

It is convenient to represent elements  $u \in \mathcal{N}$  via this new basis as

$$u = \sum_{s=1}^d [\xi_s^+ w_{s,+} + \xi_s^- w_{s,-}]. \quad (60)$$

Then, using notations  $\sum_{s=1}^d \xi_{s,\pm} e_s := \vec{\xi}_\pm$  we re-write the above von Neumann formula as

$$u = \frac{A}{A - iI} \vec{\xi}_+^u - \frac{1}{A - iI} \vec{\xi}_-^u, \quad A_0^+ u = -\frac{1}{A - iI} \vec{\xi}_+^u - \frac{A}{A - iI} \vec{\xi}_-^u \quad (61)$$

The following formula for ‘‘integration by parts’’ for abstract operators was proved in [63].

**Lemma 5.2.** Consider the elements  $u, v$  from the domain of the (formal) adjoint operator  $A_0^+$ :

$$u = \frac{A}{A - iI} \vec{\xi}_+^u - \frac{1}{A - iI} \vec{\xi}_-^u, \quad v = \frac{A}{A - iI} \vec{\xi}_+^v - \frac{1}{A - iI} \vec{\xi}_-^v$$

with coordinates  $\vec{\xi}_\pm^u, \vec{\xi}_\pm^v$ :

$$\vec{\xi}_\pm^u = \sum_{s=1}^d \xi_{s,\pm}^u f_{s,i} \in N_i, \quad \vec{\xi}_\pm^v = \sum_{s=1}^d \xi_{s,\pm}^v f_s \in N_i.$$

Then, the boundary form of the formal adjoint operator is equal to

$$\mathcal{J}_A(u, v) = \langle A_0^+ u, v \rangle - \langle u, A_0^+ v \rangle = \langle \vec{\xi}_+^u, \vec{\xi}_-^v \rangle_N - \langle \vec{\xi}_-^u, \vec{\xi}_+^v \rangle_N. \quad (62)$$

One can see that the coordinates  $\vec{\xi}_\pm^u, \vec{\xi}_\pm^v$  of the elements  $u, v$  play the role of the boundary values similar to  $\{U'(0), U(0), V'(0), V(0)\}$ . We will call them *symplectic coordinates* of the element  $u, v$ . The next statement proved in [63] is the central feature of the fundamental Krein formula [18], for generalized resolvents of symmetric operators. In our situation, it is used in the course of the calculation of the scattering matrix.

**Lemma 5.3.** The vector-valued function of the spectral parameter

$$u(\lambda) = \frac{A + iI}{A - \lambda I} \vec{\xi}_+^u := u_0 + \frac{A}{A - iI} \vec{\xi}_+^u - \frac{1}{A - iI} \vec{\xi}_-^u, \quad (63)$$

satisfies the adjoint equation  $[A_0^+ - \lambda I]u = 0$ , and the symplectic coordinates  $\vec{\xi}_\pm^u \in N_i$  of it are connected by the formula

$$\vec{\xi}_-^u = -P_{N_i} \frac{I + \lambda A}{A - \lambda I} \vec{\xi}_+^u \quad (64)$$

We introduce the operator

$$P_{N_i} \frac{I + \lambda A}{A - \lambda I} P_{N_i} := \mathcal{M} : N_i \rightarrow N_i$$

It has a positive imaginary part in the upper half-plane  $\Im m \lambda > 0$  and will serve us an abstract analog of the celebrated Weyl-Titchmarsh function, see [18, 42].

The operator  $\mathcal{M}$  exists almost everywhere on the real axis  $\lambda$  with a finite number of simple poles at the eigenvalues  $\alpha_r^2$  of  $A$ . This function plays an important role in description of spectral properties of self-adjoint extensions of symmetric operators, see [64].

We construct a solvable model of the quantum network as a self-adjoint extension of the orthogonal sum  $l_0 \oplus A_0$ .

We begin with the orthogonal sum of the corresponding adjoint  $l_0^+$  and the formal adjoint:  $l_0^+ \oplus A_0^+$ , and calculate the corresponding boundary form  $\mathbf{J}(\mathbf{U}, \mathbf{V}) := \mathcal{J}(U, V) + \mathcal{J}(u, v)$  on elements  $(U, u) := \mathbf{U}$  from the orthogonal sum of the corresponding spaces. The self-adjoint extensions of the operator  $l_0 \oplus A_0$  are obtained, based on restrictions of the adjoint operator  $\mathbf{A}_0^+ = l_0^+ \oplus A_0^+$  onto Lagrangian planes of the form  $\mathbf{J}(\mathbf{U}, \mathbf{V})$ . These planes may be defined by the boundary conditions connecting symplectic coordinates  $U'(0), U(0), \vec{\xi}_+^u, \vec{\xi}_-^u$  of components of elements from the defect. For instance, one may select a finite-dimensional operator  $\beta : E_+ \oplus N_i \rightarrow E_+ \oplus N_i$  and define the Lagrangian plane  $\mathbf{L}_\beta$  by the boundary condition

$$\begin{pmatrix} U'(0) \\ -\vec{\xi}_+^u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_{00} & \beta_{01} \\ \beta_{10} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U(0) \\ -\vec{\xi}_-^u \end{pmatrix}. \quad (65)$$

The extension defined by (65) on the Lagrangian plane is continued onto the whole space  $L_2(E_+, R_+) \oplus E_A$  by forming the direct sum with the closure of the restricted operator  $A_0$ ,

see [50]. This construction gives a self-adjoint extension  $\mathbf{A}_\beta$  of  $l_0 \oplus A_0$  in  $L_2(E_+, R_+) \oplus E_A$ , defined by the boundary condition (65). The absolutely continuous spectrum of the operator  $\mathbf{A}_\beta$  coincides with the spectrum of the exterior part of the model, and hence it coincides with the spectrum of the trivial component  $l_\Lambda$  of the split operator  $\mathcal{L}_\Lambda$  (in the open channels). The corresponding eigenfunctions of  $\mathbf{A}_\beta$  on the maximal essential spectral band  $[\lambda_{\max}^\Lambda, \lambda_{\min}^\Lambda] \supset \Lambda$  can be found, via substitution into the above boundary condition the column formed from of the scattering Ansatz in open channels with (63) and in the outer space:

$$\vec{\Psi} = \begin{pmatrix} e^{iK_+x}\nu + e^{-iK_+x}\mathbf{S}\nu \\ \frac{A+iI}{A-\lambda I}\vec{\xi}_+ \end{pmatrix}. \quad (66)$$

In this way we obtain a linear equation for the scattering matrix:

$$\begin{pmatrix} iK_+ (\nu - \mathbf{S}\nu) \\ -\vec{\xi}_+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_{00} & \beta_{01} \\ \beta_{10} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nu + \mathbf{S}\nu \\ \mathcal{M}\vec{\xi}_+ \end{pmatrix}.$$

Upon solving this equation we obtain the scattered waves and the scattering matrix:

**Theorem 5.1.** *The scattering matrix for the constructed extension is an analytic function of the spectral parameter  $\lambda$ :*

$$\mathbf{S}(\lambda) = \frac{iK_+ - [\beta_{00} - \beta_{01}\mathcal{M}\beta_{10}]}{iK_+ + [\beta_{00} - \beta_{01}\mathcal{M}\beta_{10}]}, \quad (67)$$

Of course we mean here

$$\mathbf{S}(\lambda) = (iK_+ - [\beta_{00} - \beta_{01}\mathcal{M}\beta_{10}])(iK_+ + [\beta_{00} - \beta_{01}\mathcal{M}\beta_{10}])^{-1} \quad (68)$$

*Proof.* We eliminate  $\vec{\xi}_+$  from the preceding equation. The vector  $\nu$  is a free parameter, and the coordinate  $\vec{\xi}_+$  of the inner component of the scattered wave (66) is defined as  $\vec{\xi}_+ = -\beta_{10}(I + \mathbf{S})\nu$ .  $\square$

## 5.2. Fitting the solvable model

The comparison of the ultimate expression (67) for the scattering matrix of the model junction with the approximate expressions (46) and (55) reveals a similar structure between all of these expressions and thus creates hope that the parameters  $A, N_{\pm i}, \beta$  of the extension can be selected so that the model scattering matrix coincides with one of the approximate scattering matrices.

Consider the approximate scattering matrix (46) with

$$\mathcal{DN}_\Lambda^{\Delta_T} = \sum_{r=1}^N \frac{P_+ \frac{\partial \varphi_r^\Lambda}{\partial n} \langle P_+ \frac{\partial \varphi_r^\Lambda}{\partial n} \rangle}{\lambda - \lambda_r^\Lambda} + \mathcal{K}^{\Delta_T}(\lambda) \quad (69)$$

with polar terms constituted by the projections onto the boundary currents of the eigenfunctions  $\varphi_r^\Lambda$  of the Intermediate Hamiltonian which correspond to the eigenvalues  $\lambda_r^\Lambda$  on the essential spectral interval  $\Delta_T$ , and a regular on  $G_{\Delta_T}$  correcting term  $\mathcal{K}^{\Delta_T}(\lambda)$ .

It remains to choose the parameters  $A, N_{\pm i}, \beta$  of the model such that the operator-function  $[\beta_{00} - \beta_{01}\mathcal{M}\beta_{10}]$  acting in  $E_+$  coincides with the essential DN-map  $\mathcal{DN}_\Lambda^{\Delta_T}$  of the Intermediate Hamiltonian on  $\Delta_T$ . Denote by  $Q_s$  the spectral projection  $P_s^A = \nu_{\alpha_s} \langle \nu_{\alpha_s} \rangle$  of the operator  $A$  corresponding to the simple eigenvalue  $\alpha_s^2$ , framed by the projections  $P_i$  onto the deficiency subspace  $N_i$

$$Q_s = P_i P_s P_i.$$

Then the expression  $[\beta_{00} - \beta_{01}\mathcal{M}\beta_{10}]$  takes the form:

$$[\beta_{00} - \beta_{01}\mathcal{M}\beta_{10}] = \left[ \beta_{00} + \sum_{r=1}^{N_T} \alpha_r^2 \beta_{01} Q_s \beta_{10} \right] + \sum_r \frac{1 + \alpha_r^4}{\lambda - \alpha_r^2} \beta_{01} Q_r \beta_{10}. \quad (70)$$

We will define the boundary parameters  $\beta_{10}$ ,  $\beta_{01} = \beta_{10}^+$  later, but once they are defined, we choose  $\beta_{00}$  such that the first summand in the right side of (70) vanishes:

$$\beta_{00} = - \sum_r \alpha_r^2 \beta_{01} Q_r \beta_{10} \quad (71)$$

Then the scattering matrix takes a form similar to (69). Note that for the junctions under consideration the leading term  $iK+$  dominates the regular error, both in (67) and in (46). In order to fit the model we should choose the eigenvalues of  $A$  equal to the eigenvalues of the intermediate hamiltonian on the essential spectral interval  $\Delta_T$ .

Summarizing these results we obtain the following conditional statement for the extension constructed based on the boundary condition (65) in case when  $N_i \cap N_{-i} = 0$  or  $\dim E_A = 1$ :

**Theorem 5.2.** *The constructed operator  $\mathbf{A}_\beta$  is a solvable model of the Quantum network on the essential spectral interval  $\Delta_T$ , if and only if the dimension of the space  $E_A$  coincides with the number  $N$  of eigenvalues of the intermediate operator on  $\Delta_T \subset [\lambda_{max}, \lambda_{min}] = \Delta_1$ , the eigenvalues  $\alpha_r^2$  of the inner Hamiltonian  $A = \sum_{r=1}^N \alpha_r^2 \nu_{\alpha_r} \langle \nu_{\alpha_r}$  coincide with the eigenvalues of the Intermediate Hamiltonian on  $\Delta_T$ , there exists a deficiency subspace  $N_i$  of the inner Hamiltonian such that  $N_i \cap \frac{A+iI}{A-iI} N_i = 0$  and the operator  $\beta_{01} : N_i \rightarrow E_+$  such that for the ortho-normal basis  $\{e_s\}_{s=1}^N$  of eigenvectors of  $A$  in  $E_A$*

$$P_+ \frac{\partial \phi_r}{\partial n} = [1 + \alpha_r^4]^{1/2} \beta_{01} P_i \nu_{\alpha_r}, \quad r = 1, 2, \dots, N. \quad (72)$$

Harmer has suggested an important strengthening of the previous conditional statement, by proving a general theorem concerning the existence of the subspace  $N_i$  and the projection  $P_{N_i}$  which satisfying the conditions of Theorem 5.2

Denote by  $L_\Delta^\Delta$  the restriction of the intermediate operator  $L_\Delta$  onto the invariant subspace  $E_\Delta = E_A$  corresponding to the part  $\sigma_\Delta = \{\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N\}$  of its spectrum on the essential interval  $\Delta$ , and consider the linear map

$$\sum_s [1 + \alpha_s^4]^{-1/2} P_+ \frac{\partial \varphi_s}{\partial n} \Big|_\Gamma \langle *, \varphi_s \rangle := \Phi_\Delta \quad (73)$$

from  $E_\Delta$  to  $E_+$ , and set  $\dim(E_+) = \mathbf{n}$ .

**Theorem 5.3.** (Harmer) *The map  $\Phi_\Delta$  defines a one-to one correspondence between the two  $d$ -dimensional subspaces,  $2d < N$ :*

$$\Phi_\Delta^+ \Phi_\Delta E_\Delta := N_\Delta \subset E_\Delta \quad \text{and} \quad \Phi_\Delta \Phi_\Delta^+ E_+ := E_+^\Delta \subset E_+$$

If the subspace  $N_\Delta$  is a generating subspace of  $L_\Delta^\Delta$  and

$$N_\Delta \cap (L_\Delta^\Delta - iI)^{-1} (L_\Delta^\Delta + iI) N_\Delta = 0, \quad (74)$$

then there exist a unique pair consisting of the boundary operator  $\beta_{01} : E_A \rightarrow E_+$  and the subspace  $N_i \subset E_A$  which satisfy the conditions of the previous theorem.

The proof for this statement can be found in [54]

In the case when there is only one resonance eigenvalue  $\alpha_0^2$  of the Intermediate Hamiltonian sits on  $\Delta_T$ , we obtain the model scattering matrix

$$\mathbf{S}(p) = \frac{K_+ - \frac{1+\alpha_0^4}{\alpha_0^2-\lambda}\beta_{01}Q_0\beta_{10}}{K_+ + \frac{1+\alpha_0^4}{\alpha_0^2-\lambda}\beta_{01}Q_0\beta_{10}} \quad (75)$$

which is a single-pole approximation of the scattering matrix of the thin network. The condition of the above theorem is obviously fulfilled for the single-pole approximation, when  $P_+ \frac{\partial \varphi_0}{\partial n} \neq 0$ ,  $d = 1$ ,  $N = 1$ , and  $\beta_0$  is a one-dimensional operator mapping the one-dimensional subspace  $N_i$  onto the resonance entrance subspace in  $E_+$  spanned by  $P_+ \frac{\partial \varphi_0}{\partial n}$ . For thin or shrinking networks one can estimate, (see [26]), the deviation of the single-pole and/or few-poles approximations from the exact scattering matrix on the network, in terms of the ratio  $d/\text{diam } \Omega_{int}$ . The local wave operators and the corresponding scattering matrix on the essential spectral band can be defined for the pair  $(\mathcal{L}, \mathbf{A}_\beta)$ , see [48].

## 6. Example: a zero-range solvable model as a kick-start in the analytic perturbation procedure

Consider a thin quantum network constructed of a model quantum well and a single thin quantum wire. Assume that the Fermi level is situated on the first spectral band in the wire, which has multiplicity 1. Without loss of generality we may assume that the component of the corresponding solvable model in the open channel is presented by the Schrödinger operator with  $\hbar^2(2m^*)^{-1} = I$ ,  $V + \pi^2 \delta^{-2} \Big|_\omega = 0$ ,  $K_+ = pI_+ = \sqrt{\lambda} I_+$  and the corresponding one-dimensional subspace  $E_+$ :

$$-u'' = p^2 u, \quad 0 < x < \infty. \quad (76)$$

This equation can be interpreted as a result of separating variables in the one-dimensional acoustic equation  $u_{tt} - u_{xx} = 0$  on a semi-infinite string  $R_+$ . We connect the string with a resonator attached to the end  $x = 0$ , manufactured as a zero-range potential with an inner structure, see previous section. The corresponding quantum problem is reduced to the same stationary spectral problem with a threshold shifted from zero to the lower threshold  $\pi^2 \delta^{-2} + V_{infty}$  in the wire. In this section we assume that  $\pi^2 \delta^{-2} + V_{infty}$ , keeping in mind that the shift of the threshold does not affect the analytic properties of the spectral problem. But the corresponding acoustic dynamical problem, second order in time, is substituted by the Schrödinger dynamic problem, first order in time. After an appropriate scaling of the time variable the quantum dynamic problem is reduced to the equation

$$\frac{1}{i} \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = 0, \quad (77)$$

or a corresponding equation with a threshold shifted by an addition of a constant potential  $V$  in the wires. Having in mind this connection, we continue analysis of the stationary spectral problem of the acoustic equation equipped by a zero-range potential, with inner structure, attached at the origin.

Assume that the model Hamiltonian  $\mathbf{A}_\beta$  is constructed as suggested in the previous section based on the "inner Hamiltonian"  $A = \sum_{s=1}^N \alpha_s^2 \nu_s \rangle \langle \nu_s$ , with selected 1D deficiency subspaces  $N_{\pm i}$ , corresponding projections  $P_{\pm i} = e \rangle \langle e$ , and the differential operator  $l_\Lambda$  in the wire, linked to the inner structure via the hermitian matrix  $\beta$  of the boundary parameters  $\beta_{ik}$  selected as per

below:

$$\begin{pmatrix} iK_+ (\nu - \mathbf{S}\nu) \\ -\vec{\xi}_+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_{00} & \beta_{01} \\ \beta_{10} & \beta_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nu + \mathbf{S}\nu \\ \mathcal{M}\vec{\xi}_+ \end{pmatrix},$$

with the Weyl function  $\mathcal{M} = \text{Trace} P_i \frac{I - \lambda A}{A - \lambda I}$ . Hereafter we assume that the deficiency subspace  $N_i = \text{span}\{\nu\}$  is identical to the cross-section subspace of the open channel  $E_+ = \text{span } e = \text{span } \nu$ . Then

$$P_i \frac{I - \lambda A}{A - \lambda I} P_i = \mathcal{M} P_i$$

Solving this equation gives us the scattered waves  $e^{ipx} + e^{-ipx}\mathbf{S}$  and the scattering matrix  $\mathbf{S}_\beta = S_\beta(\lambda) P_+$  which is defined for the constructed extension in the 1D cross-section subspace  $E_+$  by the scalar function  $\mathcal{M}$

$$S_\beta(\lambda) = \frac{ip - \left[ \beta_{00} - \beta_{01} \frac{\mathcal{M}}{I + \beta_{11} \mathcal{M}} \beta_{10} \right]}{ip + \left[ \beta_{00} - \beta_{01} \frac{\mathcal{M}}{I + \beta_{11} \mathcal{M}} \beta_{10} \right]}. \quad (78)$$

Hereafter we assume that the boundary parameter is connected with the inner structure and the deficiency subspaces by the condition  $\beta_{11} \text{Trace} P_i A = 1$ . Then

$$\text{Trace} \frac{I + \lambda A}{A - \lambda I} = -\text{Trace} P_i A + \text{Trace} \frac{I + A^2}{A - \lambda I},$$

and hence

$$1 + \beta_{11} \mathcal{M} = \beta_{11} \text{Trace} \frac{I + A^2}{A - \lambda I} \frac{\mathcal{M}}{1 + \beta_{11} \mathcal{M}} = \frac{-\text{Trace} P_i A}{\beta_{11} \text{Trace} \frac{I + A^2}{A - \lambda I}} + \frac{1}{\beta_{11}}$$

This gives us the scalar factor scattering matrix

$$S_\beta(\lambda) = \frac{ip - \beta_{00} + \beta_{01} \beta_{11}^- \beta_{10} + \beta_{01} \beta_{11}^{-2} \left[ \text{Trace} \frac{1 + A^2}{\lambda I - A} P_i \right]^{-1} \beta_{10}}{ip + \beta_{00} - \beta_{01} \beta_{11}^{-2} \beta_{10} - \beta_{01} \beta_{11}^{-2} \left[ \text{Trace} \frac{1 + A^2}{\lambda I - A} P_i \right]^{-1} \beta_{10}}, \quad (79)$$

which tends to  $-1$  at infinity in the complex plane,  $\lambda = p^2 \rightarrow \infty$ , similarly to the scattering matrix of the Dirichlet Schrödinger operator on a half-axis. On the other hand, the scattering matrix reveals a peculiar behavior near the eigenvalues of the inner structure when the interaction between the inner structure and the outer space is switched off. Indeed, let us assume that  $\lambda = p^2$  is near to  $\alpha_r^2$ , or  $p \approx \pm \alpha_r$ . Then the leading term of

$$\left[ \text{Trace} \frac{1 + A^2}{\lambda I - A} P_i \right] = \frac{1 + \alpha_r^4}{\lambda - \alpha_r^2} \| P_i \nu_r \|^2 + \sum_{s \neq r} \frac{1 + \alpha_s^4}{\lambda - \alpha_s^2} \| P_i \nu_s \|^2 \equiv \frac{1 + \alpha_r^4}{\lambda - \alpha_r^2} \| P_i \nu_r \|^2 + \gamma_r(\lambda)$$

is represented at  $\lambda \approx \alpha_r^2$  by the polar expression which dominates the bounded correcting term  $\gamma_r(\lambda)$ . Then the scattering matrix near  $\alpha_r^2$  is calculated as

$$S_\beta(\lambda) = \frac{ip - \det \beta \beta_{11}^{-1} + \frac{|\beta_{01}|^2}{\beta_{11}^2} (1 + \alpha_r^4) \left[ \frac{\lambda - \alpha_r^2}{1 + \frac{\lambda - \alpha_r^2}{1 + \alpha_r^4} \gamma_r(\lambda)} \right] \| P_i \nu \|^2}{ip + \det \beta \beta_{11}^{-1} - \frac{|\beta_{01}|^2}{\beta_{11}^2} (1 + \alpha_r^4) \left[ \frac{\lambda - \alpha_r^2}{1 + \frac{\lambda - \alpha_r^2}{1 + \alpha_r^4} \gamma_r(\lambda)} \right] \| P_i \nu \|^2} \approx$$

$$S_\beta(\lambda) = \frac{ip - \det \beta \beta_{11}^{-1} + \frac{|\beta_{01}|^2}{\beta_{11}^2} (1 + \alpha_r^4) (p^2 - \alpha_r^2) \| P_i \nu \|^2}{ip + \det \beta \beta_{11}^{-1} - \frac{|\beta_{01}|^2}{\beta_{11}^2} (1 + \alpha_r^4) (p^2 - \alpha_r^2) \| P_i \nu \|^2}. \quad (80)$$

This formula becomes exact if the inner structure is one-dimensional,  $r = 1$ ,  $\gamma_r = 0$ . This fact will be used in next section. But it may also serve a convenient approximation for the scattering matrix anyway in the case when  $|\beta_{01}|^{-2} \rightarrow 0$ ,  $\det \beta |\beta_{01}|^{-2} \rightarrow 0$ . In particular, the poles of the scattering matrix - the resonances - are calculated under this condition, for small  $|\beta_{01}|^{-2}$ ,  $\det \beta |\beta_{01}|^{-2}$  as

$$p_r(\beta) \approx \alpha_r + \frac{1 + \alpha_r^4}{2} \left[ i \frac{\beta_{11}^2}{|\beta_{01}|^2} + \frac{\beta_{11} \det \beta}{\alpha_r |\beta_{01}|^2} \right].$$

In particular, for  $\det \beta = 0$ , the displacement of the resonance  $p_r(\beta)$  from the limiting position at large  $\beta$  in  $\alpha_r$  is just vertical and does not require any conditions, except the switching off the interaction  $\beta_{01} \rightarrow \infty$  between the wire and the vertex domain of the junction.

Summarizing our results, we obtain the following statement:

**Theorem 6.1.** *The scattering matrix (79) is unitary on the real axis of the  $p$ -plane and has zeros at the points  $\bar{p}_s(\beta)$  in the lower half-plane, and poles in the complex conjugate points  $p_s(\beta)$  in the upper half-plane  $\Im m(p) > 0$ , situated symmetrically with respect to the imaginary axis of this  $p$ -plane. It is an analytic function of the spectral parameter  $\lambda$ , but it is not analytic with respect to the coupling parameter  $\det \beta$ ,  $|\beta_{01}|^{-2} \rightarrow 0$ . In particular, if the inner structure  $A$  is fixed,  $A = \sum_s \alpha_s^2 \nu_s \rangle \langle \nu_s$ , and the coupling parameter is selected such that*

$$\beta_{11} \text{Trace} A P_i = 1, |\beta_{01}|^{-2} \rightarrow 0 \text{ and, simultaneously } \det \beta |\beta_{01}|^{-2} \rightarrow 0, \quad (81)$$

then the inner and the outer components of the junction are decoupled, in the limit (81), and the poles  $p_s(\beta)$  depend on  $\beta^{-1}$ ,  $\rightarrow 0$ ,  $\det \beta |\beta_{01}|^{-2} \rightarrow 0$  analytically and approach the real points  $\pm \alpha_r = \pm \sqrt{\alpha_s^2}$  as

$$p_s(\beta) = \alpha_s + i \frac{\beta_{11}(1 + \alpha_r^4)}{2|\beta_{01}|^2} + \frac{(1 + \alpha_r^4)\det \beta}{2\alpha_r |\beta_{01}|^2} + \dots \quad (82)$$

Even in the case of 1D inner structure the factor (80) of the scattering matrix is not analytic with respect to  $\beta^{-1}$ ,  $\det \beta |\beta_{01}|^{-2}$ , because the zeros  $p_r$  of both the numerator and the denominator approach the same points  $\pm \alpha_r$  when  $\beta^{-1}$ ,  $\rightarrow 0$ ,  $\det \beta |\beta_{01}|^{-2} \rightarrow 0$ , hence the scattering matrix (79) nor the scattered wave depend analytically on the boundary parameter  $\beta^{-1}$  on the product of a small neighborhood of the origin in  $\beta^{-1}$  - space and small neighborhoods of  $p_s(0)$  in  $p$ -plane. The analyticity is actually lost due to *creation of resonances* at the points  $p_s(0) = \pm \alpha_s$ , when the interaction between the inner and the outer components of the junction, initially decoupled,  $\beta^{-1} = 0$ , is *switched on*, when the boundary parameter  $\beta^{-1}$  exits from the origin.

### 6.1. Acoustic analog of a quantum dot and the chain rule for the scattering matrices

Both the Schrödinger equation and the acoustic equation are reduced to the spectral problem for the second order selfadjoint differential operator. The only technical detail distinguishing the spectral problems is the threshold of the continuous spectrum, which is zero in the case of the acoustic problem defining the absence of the waves diffusion and existence of the functional-invariant solutions represented in 1D case by D'alambertian waves  $\Psi(x \pm t)$ . In this section we consider the scattering problem for acoustic junction based on the equation second order in time:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \begin{pmatrix} \Psi \\ \psi \end{pmatrix} + \mathbf{A}_\beta \begin{pmatrix} \Psi \\ \psi \end{pmatrix} = 0.$$

on a half-axis with the boundary condition at the end  $x = 0$  defined by the inner Hamiltonian  $A$  and the boundary condition

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \Psi(x)}{\partial x} \Big|_0 \\ -\vec{\xi}_+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_{00} & \beta_{01} \\ \beta_{10} & \beta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi(x) \Big|_0 \\ -\vec{\xi}_- \end{pmatrix}, \quad (83)$$

imposed onto the boundary data  $\frac{\partial \Psi}{\partial x} \Big|_{x=0}$ ,  $\Psi \Big|_{x=0}$  of the outer component of the solution and the boundary data  $\xi_+$ ,  $\xi_-$  of the inner component  $\psi$  of the solution  $\vec{\Psi} = (\Psi, \psi)$  of the wave equation  $\vec{\Psi}_{tt} + \mathbf{A}_\beta \vec{\Psi} = 0$  at the contact of the inner and the outer components of the junction. In terms of Cauchy data  $(\vec{\Psi}, \frac{\partial \vec{\Psi}}{\partial t}) \equiv \vec{\Psi}$  the acoustic equation can be represented, see [30], as

$$\frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial t} \vec{\Psi} = i \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ \mathbf{A}_\beta & 0 \end{pmatrix} \vec{\Psi} \equiv \mathcal{L}_\beta \vec{\Psi}. \quad (84)$$

The spectrum of the Lax-Phillips generator  $\mathcal{L}_\beta$  is purely continuous multiplicity 1 on  $(-\infty, \infty)$ , and the eigenfunctions of this continuous spectrum are the scattered waves constructed as columns

$$\vec{\Psi} = \begin{pmatrix} \frac{1}{ip} \\ 1 \end{pmatrix} \vec{\Psi},$$

with  $\vec{\Psi}$  defined by (66) with  $K_+ = p$  in this subsection. The generator  $\mathcal{L}_\beta$  of the Lax-Phillips evolution group defined by the wave equation 84 is unitary with respect to the energy norm defined on the Cauchy data  $\vec{\Psi} \equiv \left( \vec{\Psi}, \frac{\partial \vec{\Psi}}{\partial t} \right)$  as

$$\| \vec{\Psi} \|_{\mathcal{E}}^2 = \frac{1}{2} \int_0^\infty \left[ \left| \frac{\partial P \psi}{\partial x} \right|^2 + \left| \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right|^2 \right] dx + \frac{1}{2} [\langle A \psi, \psi \rangle + \| \psi_t \|^2] + \frac{1}{2} \langle \beta \begin{pmatrix} \Psi(0) \\ -\xi_-^\psi \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} \Psi(0) \\ -\xi_-^\psi \end{pmatrix} \rangle, \quad (85)$$

and the evolution group is unitary in the energy-normed space  $\mathcal{E}$  of the Cauchy data of the acoustic problem. The spectral representation of the group is represented in terms of the scattered waves  $\vec{\Psi}_p$

$$\vec{\Psi}(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_R \vec{\Psi}_p(x) \rangle e^{ipt} \langle \vec{\Psi}_p, \vec{\Psi}(*, 0) \rangle_{\mathcal{E}} dp$$

which transfers the Cauchy data of the incoming waves in the wire  $\Psi(x + t)$  into the Hardy class  $H_-^2$  of all square-integrable functions which admit an analytic continuation into the lower half-plane, and the Cauchy data of the outgoing waves  $\Psi(x - t)$  on the wire into the invariant subspace  $S^+ H_+^2$  of the Hardy class  $H_+^2$  in the upper half-plane. The corresponding spectral duality is established by the formulae

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{U}} &\equiv \begin{pmatrix} U \\ u \end{pmatrix} \xrightarrow{J_{\mathcal{E}}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \langle \vec{\Psi}_p, \vec{\mathbf{U}} \rangle_{\mathcal{E}} \equiv J_{\mathcal{E}} \vec{\mathbf{U}} \\ J_{\mathcal{E}} \vec{\mathbf{U}} &\xrightarrow{J_{\mathcal{E}}^+} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_R \Psi_p \rangle J_{\mathcal{E}} \vec{\mathbf{U}} dp = \vec{\mathbf{U}}, \end{aligned} \quad (86)$$

and the inner space  $E_A \oplus E_A \equiv K$  of the system is transferred by  $J_{\mathcal{E}}$  into  $H_+^2 \ominus \mathbf{S}_{LP_h} H_+^2$ . Here

$$\mathbf{S}_{LP_h} = S^+(p) = S^{-1}(p) = S_\beta^+(\lambda) = \frac{ip + \beta_{00} - \beta_{01} \beta_{11}^{-1} \beta_{10} - \beta_{01} \beta_{11}^{-1} \left[ \text{Trace} \frac{1+A^2}{\lambda I - A} P_i \right]^{-1} \beta_{10}}{ip - \beta_{00} + \beta_{01} \beta_{11}^{-1} \beta_{10} + \beta_{01} \beta_{11}^{-1} \left[ \text{Trace} \frac{1+A^2}{\lambda I - A} P_i \right]^{-1} \beta_{10}}. \quad (87)$$

is the Lax-Phillips scattering matrix of the string, represented by the finite Blaschke-product, see [30]. It is an analytic function in the upper half-plane with zeros at  $p_s(\beta)$ . It also serves the characteristic function of the Lax-Phillips semigroup obtained via restriction of the unitary evolution group  $e^{i\mathcal{L}\beta} \rightarrow P_K e^{i\mathcal{L}\beta} P_K$ ,  $t \geq 0$  onto the inner space  $K =: E_A \oplus E_A$ , obtained as an orthogonal complement of the incoming and outgoing waves in the wires, see [30], where, in particular, the acoustic scattering problem is studied on the string without the inner hamiltonian attached. Being a characteristic function of a contracting semigroup, the Lax-Phillips Scattering matrix admits a factorization into the product of a pair of factors corresponding to invariant subspaces of the Lax-Phillips semigroup, for instance as a product of the Blaschke-factor containing  $p_1(\beta)$  and the complementary product extended on  $s = 2, 3, \dots$ . The corresponding factorization is valid also for

$$\mathbf{S}^\beta = \mathbf{S}_1^\beta(p) \mathbf{S}_\beta^1(p) = -\frac{[p + p_1(\beta)][p - \bar{p}_1(\beta)]}{[p + \bar{p}_1(\beta)][p - p_1(\beta)]} \prod_{s \neq \pm 1} \frac{p - \bar{p}_s(\beta)}{p - p_s(\beta)}. \quad (88)$$

The ‘‘resonance’’ factor of the scattering matrix, taking into account both resonance zeros  $\bar{p}_1(\beta), -p_1(\beta)$  approaching  $\pm p_1(0) = \pm \alpha_1$ , is non-analytic at the origin in the  $[\beta_{01}]^{-1}$ -plane, when  $p$  is close to  $\pm \alpha_1$ , due to above reason, but the complementary factor of the scattering matrix, is analytic with respect to  $|\beta_{01}|^{-2}$  near the origin in  $|\beta_{01}|^{-2}$ -plane, when  $p$  is close to  $\pm \alpha_1$ .

**Theorem 6.2.** *There exists a one-dimensional perturbation  $\mathbf{A}_1^\beta$  of the operator*

$$l_0 u = -u'', \quad u \Big|_0 = 0$$

*with a non-trivial inner component, such that the scattering matrix of the pair  $(\mathbf{A}_1^\beta, l_0)$  coincides with  $\mathbf{S}_1^\beta(p)$ . Then the scattering matrix of the complementary pair  $(\mathbf{A}_\beta, \mathbf{A}_1^\beta)$  is equal to the complementary factor  $\mathbf{S}_\beta^0(p)$  and the following chain-rule for the scattering matrices is true*

$$\mathbf{S}^\beta(p) = \mathbf{S}_1^\beta(p) \mathbf{S}_\beta^1(p),$$

*as well, as the corresponding chain rule for the inverse, which are Lax-Phillips Scattering matrices. The complementary factor is an analytic function of  $[\beta^{-1}, p]$  on the product  $(\Omega_\beta \times [\Omega_{\alpha_1} \cup \Omega_{-\alpha_1}])$  of a small neighborhood of the origin in  $\beta_{01}$ -space and a small neighborhood of the pair  $(-\alpha_1, \alpha_1)$  in the  $p$ -plane.*

*Proof.* Consider a one-dimensional operator  $A$  with a positive eigenvalue  $\alpha = \alpha^2(\beta)$ , which will be specified later. We associate with  $A$  the Krein function  $\mathcal{M} = \frac{1+\alpha^2\lambda}{\alpha^2-\lambda}$ , by setting  $|P_i \nu| = 0$ . Restrict the operator  $l \rightarrow l_0$  onto functions vanishing at the origin  $x = 0$ , and construct the self-adjoint extension of  $l_0$  with a one-dimensional exit from  $L_2(R_+)$ , defined by the  $2 \times 2$  Hermitian matrix  $\{\beta\}$  which connects the boundary values  $\{\xi_+, \xi_-\} = \{\xi_+, -\mathcal{M}\xi_+\}$  in  $E_A$  with boundary values  $\Psi(0), \Psi'(0)$  in  $E_+$ :

$$\begin{pmatrix} \Psi' \\ -\xi_+ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_{00} & \beta_{01} \\ \beta_{10} & \beta_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi \\ -\xi_- \end{pmatrix}. \quad (89)$$

Substituting into the above equation the corresponding Ansatz for the wave-function of the problem (76) in the outer space

$$\Psi_0^\beta(x, p) = e^{ipx} + \mathbf{S}^\beta(p) e^{-ipx}, \quad (90)$$

we obtain an explicit expression for the corresponding scattering matrix  $\mathbf{S}$  in terms of the Krein function  $\mathcal{M}(\lambda) = \frac{1+\alpha^2\lambda}{\alpha^2-\lambda}$  of the inner Hamiltonian and the boundary parameters:

$$\mathbf{S}_0^\beta(\lambda) = \frac{ip - \left[ \beta_{00} - \frac{|\beta_{01}|^2 \mathcal{M}}{1+\beta_{11} \mathcal{M}} \right]}{ip + \left[ \beta_{00} - \frac{|\beta_{01}|^2 \mathcal{M}}{1+\beta_{11} \mathcal{M}} \right]}.$$

Selecting the parameter  $\beta_{11}$  such that  $1 - \beta_{11}\alpha^2 = 0$ , we get  $1 + \beta_{11} \mathcal{M} = \frac{\beta_{11} + \alpha^2}{\alpha^2 - \lambda}$ , and obtain the scattering matrix with  $\lambda = p^2 + \pi^2 \delta^{-2} + V$  in the form (80) with  $\alpha_r \equiv \alpha$

$$\begin{aligned} S_\beta(\lambda) &= \frac{ip - \det \beta \beta_{11}^{-1} + \frac{|\beta_{01}|^2}{\beta_{11}} (1 + \alpha^4) (p^2 - \alpha^2)}{ip + \det \beta \beta_{11}^{-1} - \frac{|\beta_{01}|^2}{\beta_{11}} (1 + \alpha^4) (p^2 - \alpha^2)} = \\ &= \frac{ip - \left[ \frac{\det \beta}{\beta_{11}} + \frac{|\beta_{01}|^2 \alpha^2}{\beta_{11} (1 + \alpha^4)} \right] + p^2 \frac{|\beta_{01}|^2}{\beta_{11} (1 + \alpha^4)}}{ip + \left[ \frac{\det \beta}{\beta_{11}} + \frac{|\beta_{01}|^2 \alpha^2}{\beta_{11} (1 + \alpha^4)} \right] - p^2 \frac{|\beta_{01}|^2}{\beta_{11} (1 + \alpha^4)}}, \end{aligned} \quad (91)$$

which is compatible with the first factor in (88)). Comparing the corresponding addenda of the denominators,

$$\mathbf{S}_0^\beta(p) = - \frac{[(p + p(\beta)) [p - \bar{p}(\beta)]]}{[p + \bar{p}(\beta)] [p - p(\beta)]} = - \frac{p^2 + 2i\Im p(\beta) p - |p(\beta)|^2}{p^2 - 2i\Im p(\beta) p - |p(\beta)|^2},$$

we obtain equations for parameters  $\beta_{01}, \beta_{00}$  of the extension  $\mathbf{A}_0^\beta$ :

$$\frac{1}{2\Im p(\beta)} = \frac{\frac{\det \beta}{\beta_{01}} + \frac{|\beta_{01}|^2 \alpha^2}{\beta_{11} (1 + \alpha^4)}}{|p(\beta)|^2} = \frac{\frac{|\beta_{01}|^2 \alpha^2}{\beta_{11} (1 + \alpha^4)}}{1} \quad (92)$$

Assuming that  $\beta_{11}\alpha^2 = 1$ . we obtain , comparing the first and the third fractions

$$|\beta_{01}|^2 = \frac{\beta_{11} (1 + \alpha^4)}{2\Im p(\beta)},$$

and recover  $\beta_{00}$ , based on that, from the second fraction:

$$\beta_{00} = \frac{|\beta_{01}|^2}{\beta_{11}} \left[ 1 - \frac{\alpha^2}{1 + \alpha^4} \right] + \frac{|p(\beta)|^2}{2\Im p(\beta)}$$

The chain rule for scattering matrices can be obtained based on the interpretation of the scattering matrix as a characteristic function of the relevant Lax-Phillips semigroup [56] on the semi-axis for the acoustic equation  $u_{tt} - u_{xx} = 0$ , with the above boundary condition, with inner structure. According to fundamental results of [55] both inner factors of the factorization of the characteristic function are interpreted as characteristic functions of the Lax-Phillips semigroup on the corresponding invariant subspaces, hence - as scattering matrices of the complementary pairs of operators. One can also calculate the wave operators between the operators involved , see [56], and derive the chain rule for the Lax-Phillips scattering matrices (characteristic functions) from the standard chain rule for the wave operators, see more details in [57].

**Corollary.** Summarizing our observations we suggest, based on our example, the following two-steps modification of the analytic perturbation procedure on continuous spectrum:

a. First step is the construction of the solvable model and calculation of the corresponding (non-analytic with respect to the coupling constant  $\beta^{-1}$ , at the origin) scattering matrix. This scattering matrix is a factor of the complete scattering matrix, which contains the *dangerous resonances* approaching to the resonance eigenvalue of the Intermediate Hamiltonian and is an

exact factor of the complete scattering matrix, so that the division of the scattering matrix through the non-analytic factor yields an analytic with respect  $\beta^{-1}$  remaining part.

b. Second step is the calculation of the remaining part of the scattering matrix of the model by the standard analytic perturbation procedure. Due to analyticity of the remaining part with respect to  $\beta^{-1}$ , the analytic perturbation procedure is converging, with the radius of converging defined by the spacing between the eigenvalues  $\alpha_1^2, \alpha_s^2, s \neq 1$ . The analytic factor is interpreted as the scattering matrix between the constructed kick-start solvable model and the perturbed operator  $\mathbf{A}^\beta$ .

The obtained connection between resonances and analytic perturbation series on the continuous spectrum is a spectral analog of the connection between small denominators in celestial mechanics and divergence of the perturbation series, observed by H. Poincaré, see [31]. More historical comments about intermediate Hamiltonian and the jump-start (kick -start) may be found in [37], where similar modification of the analytic perturbation procedure for the Friedrichs model is suggested.

Note that recovering of *exact* information on the resonance  $p_\beta$  and on the corresponding residue for the perturbed operator  $\mathbf{A}_\beta$ , which we need to develop the “jump-start”(kick-start) procedure, may be a tricky problem - almost equivalent to the original spectral problem. On the other hand, if the *approximate* resonance factor  $\mathbf{S}_0^\beta$  is used instead the the exact factor, then the division of the scattering matrix through  $\mathbf{S}_0^\beta$  would not eliminate singularity at the resonance, hence the complementary factor of the scattering matrix would be still non-analytic at the origin in the space of the coupling constant, hence could not be obtained via analytic perturbation procedure.

## 6.2. Resonance pumping of the acoustic junction. The quantum version of the pumping

The Lax-Phillips interpretation of the scattering on the above simplest junction reveals the spectral nature of the poles of the Scattering matrix, or, equivalently, the zeros of the Lax-Phillips Scattering matrix: they are the eigenvalues of the generator of the Lax-Phillips semigroup

$$P_K e^{i\mathcal{L}t} P_K \equiv e^{i\mathcal{B}t}, \quad t \geq 0.$$

Thus the above kick-start analytic perturbation procedure permits to observe creation of resonances from the embedded eigenvalues of the unperturbed problem  $A \oplus l_0$ . The spectral properties of the generator  $\mathcal{B}$  are easily established in Fourier representation  $\mathcal{J}$ , see [55]. In particular, the eigenvalues of the generators  $\mathcal{B}, \mathcal{B}^+$  are the zeros and poles  $p_s(\beta), \bar{p}_s(\beta)$  of  $\mathcal{S}_{LP_h}$ , and the eigenfunctions of  $\mathcal{B}, \mathcal{B}^+$  are, respectively, in the case of the simple eigenvalues:

$$\psi_s(p) = \frac{\mathbf{S}_{LP_h}}{p - p_s(\beta)} \sqrt{\Im p_s(\beta)}, \quad \phi_s(p) = \frac{1}{p - \bar{p}_s(\beta)} \sqrt{\Im p_s(\beta)}.$$

They form a bi-orthogonal system in  $K = H_+^2 \ominus \mathbf{S}_{LP_h} H_+^2$ . The spectral representation of the generator is, see [55],

$$\mathcal{B} = \sum_s p_s(\beta) \langle \phi_s(p), * \rangle \psi_s(p) \frac{1}{2\pi i \mathbf{S}'_{LP_h}(p_s(\beta))} \quad (93)$$

Pumping of a junction with a periodic train of pulses

$$\frac{1}{i} \frac{\partial u}{\partial t} = \mathcal{B}u + e^{i\omega t} f, \quad u, f \in K, \quad u \Big|_{t=0} = u_0,$$

causes a linear growth of the amplitude of the resonance components of the oscillation process on the junction:

$$u = \sum_s u_s(t) \psi_s, \text{ where } u_s(t) = u_s(0) e^{ip_s t} + \frac{e^{i\omega t} - e^{ip_s t}}{\omega - p_s} f_s \approx u_s(0) e^{ip_s t} + t f_s, \quad (94)$$

if  $\omega = \Re p_s$  and  $\Im p_s$  is Schrödinger evolution on the inner subsystem is described, in terms of Lax-Phillips representation  $J_{\mathcal{E}}$  by the family of operators  $P_K e^{ip^2 t} P_K$ , which is not a semigroup, contrary to the case of the wave equation with  $P_K e^{ip^2 t} P_K$  substituted by the semigroup  $P_K e^{ipt} P_K$ ,  $t > 0$ . One usually represent  $P_K e^{ip^2 t} P_K$  as a sum of the contribution from the terms corresponding to resonances situated below the bisectrix  $\Gamma$  of the first quadrant  $0 < \Re p_s < \Im p_s$ , and the contribution represented, in  $x$ -representation, by the Gaussian integral  $\frac{1}{2\pi} \int_{\Gamma} P_K \Psi e^{ip^2 t} J_{\mathcal{E}} \vec{U}$ , which is estimated, for large  $t$ , by the contribution  $O(1/t)$  from the point  $p = 0$  on the contour. This non-exponential decay of the Schrödinger evolution on the inner subsystem was discovered theoretically long ago, see, [58], but was not confirmed by experiments since that. This gives a good reason to represent the portion of the Schrödinger evolution in the inner subsystem by the contribution from resonances situated below the bisectrix. In Lax-Phillips representation this contribution looks like

$$J_{\mathcal{E}} \vec{U}_{inner} = \sum_{0 < \Re p_s < \Im p_s} e^{ip_s^2 t} \langle \psi_s | \phi \rangle \langle \phi, J_{\mathcal{E}} \vec{U} \rangle. \quad (95)$$

Here the non-exponential decay is neglected. The question on estimation of the non-exponential decay in agreement with experiment is not resolved yet theoretically. But if we base an estimation of the quantum resonance pumping on the above formula, then the effect of the periodic train of waves  $e^{i\omega t} f$ , with the resonance frequency  $\omega = \Re p_s^2$  gives the quantum analog of the above formula (94)

$$u = \sum_s u_s(t) \psi_s, \text{ where } u_s(t) = u_s(0) e^{ip_s^2 t} + \frac{e^{i\omega t} - e^{ip_s^2 t}}{\omega - p_s^2} f_s \approx u_s(0) e^{ip_s^2 t} + t f_s, \quad (96)$$

with summation extended over resonances situated below the bisectrix of the first quadrant.

## 7. Appendix. Matrix Rouché theorem

Let  $E_0$  be a proper subspace of the finite-dimensional Hilbert space  $E$ ,  $P_0$  is an orthogonal projection onto  $E_0$  and  $P_0^\perp = I - P_0$  - the complementary projection onto the orthogonal complement  $E_0^\perp = E \ominus E_0$ . We say that the analytic matrix-function  $m$  has an *simple isolated vector zero* at the point  $\mu_0 \in D_m$  if it may be represented in a neighborhood  $U_0 \subset D_\mu$  as a product

$$m(\mu) = m_0(\mu) [(\mu - \mu_0)P_0 + bP_0^\perp] \quad (97)$$

with some nonzero constant  $b$  and an invertible analytic matrix-function  $m_0(\mu)$

$$m_0(\mu) = m_0(\mu_0) + \frac{\mu - \mu_0}{1!} m_0'(\mu_0) + \dots, \text{ Ker } m_0(\mu_0) = 0.$$

The vectors  $\{e_0\} \in E_0$  are called *root-vectors*,  $m(\mu_0)e_0 = 0$ . For vectors  $e_\perp$  from the complementary subspace  $e_\perp \in E_{0^\perp}$  we have  $m(\mu_0)e_\perp \neq 0$ . Similarly the *simple isolated vector pole* is defined: we say that the function  $m$  has a simple isolated vector pole at the point  $\mu_0$  if it is represented as

$$m(\mu) = m_0(\mu) \left[ \frac{P_0}{\mu - \mu_0} + bP_0^\perp \right] \quad (98)$$

with a non-zero constant  $b$  and a projection  $P_0$  onto proper subspace  $E_0 \subset E$ , the complementary projection  $P_0^\perp$  and an analytic invertible function  $m_0$  in a neighborhood  $U_0$  of the point  $\mu_0$  in

$D_m$ . Both isolated poles and zeroes of analytic matrix-functions are called in [45] *characteristic values* of the argument  $\mu$ .

The logarithmic residue of the function  $\mu$  at the simple isolated zero or pole is defined as an integral of the logarithmic derivative  $m'(\mu)m^{-1}$  on a simple smooth curve  $\Gamma_0 \subset U_0$  in anti-clockwise ("positive") direction around the characteristic value  $m_0$ :

$$I_{m,\mu_0} = \frac{1}{2\pi i} \oint_{\Gamma_0} m'(\mu)m^{-1} d\mu.$$

In [45] the *period* of the logarithmic derivative  $m'(\mu)m^{-1}$

$$m_{m,\mu_0} = \frac{1}{2\pi i} \text{Trace} \oint_{\Gamma_0} m'(\mu)m^{-1} d\mu.$$

is called the "multiplicity" of the characteristic value. The straightforward calculation of above integrals gives the following result:

$$\begin{aligned} I_{m,\mu_0} &= \frac{1}{2\pi i} \oint_{\Gamma_0} m'(\mu)m^{-1} d\mu = \\ &= \frac{1}{2\pi i} \oint_{\Gamma_0} m_0(\mu)P_0 [(\mu_0 - \mu)P_0 + bP_0^\perp]^{-1} m_0^{-1}(\mu)(\mu) d\mu = \\ &= \frac{1}{2\pi i} m_0\mu_0 \oint_{\Gamma_0} P_0 [(\mu_0 - \mu)P_0 + bP_0^\perp]^{-1} d\mu m_0^{-1}(\mu_0) = m_0\mu_0 P_0 m_0^{-1}(\mu_0), \end{aligned}$$

and

$$M_{m,\mu_0} = \pm \dim P_0,$$

where the sign  $\pm$  is defined by the sort of the characteristic value: plus is for the zero, and minus is for the pole. We will use the "hermitian" variant of the Gohberg-Sigal theorem, assuming that all poles (zeroes) are simple (first order):

**Theorem 7.1.** *If two finite square matrices  $m_s(\mu)$ ,  $s = 0, 1$  depend analytically on the parameter  $\mu$  in the disc  $D$  radius  $\tilde{\delta}$  centered at the point  $\mu = \tilde{\alpha}_0$ , and  $m_0$  has few characteristic points  $\mu_0^s$  inside the disc  $D_0 = \{ \mu : |\mu - \tilde{\alpha}_0| \leq 1/2 \tilde{\delta}_0 < 1/2 \tilde{\delta} \}$  with the total multiplicity*

$$M_0 = \sum_s M_0^s,$$

*and on the circle  $\Sigma_0 = \{ \mu : |\mu - \tilde{\alpha}_0| = 1/2 \tilde{\delta}_0 \}$  both functions have no characteristic values and the inequality*

$$\max_{\mu \in \Sigma_0} \| m_0^{-1}(\mu) [M_1(\mu) - M_0(\mu)] \| < 1$$

*is fulfilled, then the total multiplicity  $M_1$  of characteristic values of the function  $m_1$  inside the circle  $\Sigma_0$  is equal to total multiplicity  $M_0$  of the characteristic values of the function  $m_1$ .*

Proof of much more general statement concerning analytic functions with multiple poles and zeroes may be found in [45]. We actually need in the above text, section 3, a partial statement concerning the case when both functions are regular and  $M_0 = 1$ . Then  $m_1$  has a single simple isolated zero inside the disc  $\Sigma_0$ . The case of a single pole may be reduced to the case of a single zero via considering inverse functions.

## References

- [1] C. Presilla, J. Sjostrand *Transport properties in resonance tunnelling heterostructures* In: J. Math. Phys. **37**, 10 (1996), pp 4816-4844.
- [2] J. Brüning, G. Martin, B. Pavlov *Calculation of the Kirchhoff Coefficients for the Helmholtz Resonator*. In: Russian Journal of Mathematical physics, **16** (2) Pleiades Publishing Ltd. (2009) pp. 188-207.
- [3] M. Harmer. *Hermitian symplectic geometry and extension theory*. Journal of Physics A: Mathematical and General, **33** (2000) pp 9193–9203 .
- [4] M. Harmer *Fitting parameters for a Solvable Model of a Quantum Network* The University of Auckland, Department of Mathematics report series 514 (2004), 8 p.
- [5] P. Kuchment, H. Zeng *Convergence of Spectra of mesoscopic Systems Collapsing onto Graph* Journal of Mathematical Analysis and Applications, **258**(2001) pp 671-700.
- [6] P. Kuchment *Graph models for waves in thin structures* Waves in Periodic and Random Media, **12**,1 (2002) R 1 - R 24
- [7] P.Exner, O.Post *Convergence of graph-like thin manifolds* J. Geom. Phys. **54**,1, (2005) pp 77-115.
- [8] D. Grieser *Spectra of graph neighborhoods and scattering*. Proc. Lond. Math. Soc. (3) 97 (2008), no. 3, 718–752. 35P25 (47A40 47A55 58J50)
- [9] Y. Colin de Verdière, Y.: *Pseudo-Laplacians II* Ann. Inst. Fourier **33** (1983) pp 87-113.
- [10] H. Donnelly *Eigenvalue estimates for certain noncompact manifolds* Mich. Math. J. **31** (1984) pp 349-357.
- [11] W. Müller *Manifolds with cusps of rank one* Lect. Notes in Math., **1244** Springer-Verlag (1987)
- [12] L. Guillopé, *Théorie spectrale de quelques variétés à bouts* Ann. Sci. École Norm. Sup. (4) **22**, N. 1, 137-160 (1989)
- [13] L. Parnowski *Spectral asymptotics of the Laplace operator on manifolds with cylindrical ends* Int. J. Math., **6**(1995), No. 6, 911-920.
- [14] M.Levitin, M.Marletta *A simple method of calculating eigenvalues and resonances in domains with infinite regular ends* Proc. Roy. Soc. Edinburgh Sect. A **138** (2008), no. 5, 1043–1065.
- [15] P. Kurasov, B. Pavlov *Few-body Krein's Formula* In Operator Theory: Advances and Applications,118, Operator Theory and related Topics, Vol.2, Birkhauser Verlag, Basel(2000) pp 225-254
- [16] Y. Melnikov, B. Pavlov *Two-body scattering on a graph and application to simple nanoelectronic devices*. Journ. Math. Phys. **36**,6(1995) pp 2813- 2825.
- [17] T. Kato *Perturbation theory for linear operators* Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-NY, second edition (1976)
- [18] N.I.Akhiezer, I.M.Glazman, *Theory of Linear Operators in Hilbert Space*, (Frederick Ungar, Publ., New-York, vol. 1, 1966) (Translated from Russian by M. Nestel)
- [19] E.P.Wigner, *On a class of analytic functions from the quantum theory of collisions* Annals of Mathematics, **2**, N53, 36 (1951).
- [20] R.J. Bartlett, M. Musial *Coupled -cluster theory in quantum chemistry*, Reviews of Modern Physics, **79**, 1, Jan. 2007, 291-351.
- [21] N.T.Bagraev, A.B.Mikhailova, B. Pavlov, L.V.Prokhorov and A.M.Yafyasov, *Temperature stability of the triadic resonance quantum switch*. In: 10-th MEL-ARI/NID Workshop, Helsinki,1-3 July 2002, Academy of Finland, Abstract 4 p.
- [22] A. Mikhailova and B. Pavlov *Resonance Quantum Switch*. In: S.Albeverio, N.Elander, W.N.Everitt and P.Kurasov (eds.), Operator Methods in Ordinary and Partial Differential Equations, (S.Kovalevski Symposium, Univ. of Stockholm, June 2000), Birkhauser, Basel-Boston-Berlin, (2002) pp 287-322
- [23] N.Bagraev, A.Mikhailova, B. Pavlov, L.Prokhorov, A.Yafyasov *Parameter regime of a resonance quantum switch*. In: Phys. Rev. B, **71**, 165308 (2005), pp 1-16.
- [24] B. Pavlov and A. Yafyasov *Spin-dependent resonance transmission across the Quantum well* In: NNCI-2005, 30.01.05 - 2.02.05 Atsugi, Kanagawa (2005), book of abstracts, p 147
- [25] C. Fox, V. Oleinik and B. Pavlov *A Dirichlet-to-Neumann approach to resonance gaps and bands of periodic networks* Contemporary mathematics **412** (2006) Proceedings of the Conference: Operator Theory and mathematical Physics, Birmingham, Alabama, April 2005, pp. 151-169.
- [26] A. Mikhailova, B. Pavlov, L. Prokhorov. *Intermediate Hamiltonian via Glazman splitting and analytic perturbation for meromorphic matrix-functions*. In: Mathematische Nachrichten, **280**, 12, (2007) pp 1376-1416
- [27] M. Harmer, B. Pavlov and A. Yafyasov, *Boundary condition at the junction*. In: Journal of computational electronics, **6**, 1-3 ( September 2007), pp 153-157.
- [28] B. Pavlov, Y. Yafyasov *Standing waves and resonance transport mechanism in quantum networks*. In: Surface Science **601** (2007), pp 2712 - 2716

- [29] V. Adamyan; B. Pavlov; A. Yafyasov. *Modified Krein formula and analytic perturbation procedure for scattering on arbitrary junction*. Modern analysis and applications. The Mark Krein Centenary Conference. Vol. 1: Operator theory and related topics, Oper. Theory Adv. Appl., 190, Birkhäuser Verlag, Basel (2009), pp 3–26.
- [30] P. Lax, R. Phillips *Scattering theory* Academic Press, New York (1967)
- [31] H. Poincaré *Methodes nouvelles de la mécanique celeste* Vol. 1 (1892), Second edition: Dover, New York (1957)
- [32] T. Murota *On radioactive corrections due to soft photons* In: Progress of Theoretical Physics **24**, N 5 (1960) pp 1109-1117.
- [33] J. Dollard *Asymptotic convergence and the coulomb interaction* In: J. Math. Phys. **5**, N 6 (1964) pp 729-738.
- [34] I. Prigogine *Irreversibility as a Symmetry-breaking Process* In: Nature, **246**, 9 (1973)
- [35] S. Lall, P. Krysl, J. Marsden *Structure-preserving model reduction for mechanical systems* In: Complexity and nonlinearity in physical systems (Tucson, AZ, 2001), Phys. D **184**, 1-4 (2003) pp 304-318.
- [36] B. Pavlov, I. Antoniou *Jump-start in analytic perturbation procedure for Friedrichs model*. In J. Phys. A: Math. Gen. **38** (2005) pp 4811-4823.
- [37] B. Pavlov *A star-graph model via operator extension* Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Volume 142, Issue 02, March 2007, pp 365-384. Published online by Cambridge University Press 10 Apr 2007.
- [38] N. Bagraev, G. Martin, B. Pavlov *Landau-Zener Phenomenon on a double of weakly interacting quasi-2d lattices* In: Progress in Computational Physics ( PiCP ) (2010) pp. 61-64
- [39] J. Ziman *Electrons and phonons: the theory of transport phenomena in solids* Oxford University Press 1960.
- [40] Yu. A. Bychkov and E. I. Rashba. Oscillatory effects and the magnetic susceptibility of carriers in inversion layers. *J. Phys. C*. 1984. **17**. P.6039-6045.
- [41] J. Sylvester, G. Uhlmann *The Dirichlet to Neumann map and applications*. In: Proceedings of the Conference “Inverse problems in partial differential equations (Arcata, 1989) SIAM, Philadelphia, 1990, pp 101–139.
- [42] F. Gesztesy, Y. Latushkin, M. Mitrea and M. Zinchenko Non-selfadjoint operators, infinite determinants and some applications, Russian Journal of Mathematical Physics, **12**, 443–71 (2005).
- [43] F. Gesztesy, M. Mitrea, M. Zinchenko, *Multi-dimensional versions of a determinant formula due to Jost and Pais*. Rep. Math. Phys. **59** (2007), no. 3, 365–377.
- [44] L. Schwartz *Theorie des Distributions* Hermann, Paris, 1957.
- [45] I.S. Gohberg and E.I. Sigal. Operator extension of the theorem about logarithmic residue and Rouchet theorem. *Mat. Sbornik*. **84**(1971), p 607.
- [46] A. Mikhailova, B. Pavlov. *Remark on the Compensation of singularities in Krein Formula*. In: Operator Theory: Advanced and Applications, **186** (2008) pp 325-337.
- [47] B. Pavlov. *Krein formula with compensated singularities for DN- Mapping and the generalized Kirchhoff Condition at the Neumann Schrödinger Junction* In: Russian Journal of Mathematical Physics **15**, 9 (2008) pp 364-388.
- [48] V. Adamyan, B. Pavlov *Local scattering problem and a solvable model of a Quantum network*. In: Operatr Theory: Advances and Applications. Birkhäuser **198**(2009) pp 1-10.
- [49] B. Pavlov. *A solvable model for scattering on a junction and a modified analytic perturbation procedure*. In: *Characteristic functions, scattering functions and transfer functions* 281–336, Oper. Theory Adv. Appl., 197, Birkhäuser Verlag, Basel (2010) pp 281- 335.
- [50] M.A. Krasnosel'skii *On the extension of Hermitian operators with a nondense domain of definition* (Russian) Doklady Akad. Nauk SSSR (N.S.) **59**, (1948). 13–16.
- [51] B. Pavlov, V. Kruglov *Symplectic operator-extension techniques and zero-range quantum models* New Zealand J. Math. **34**, no. 2 (2005) pp 125–142.
- [52] B. Pavlov, V. Kruglov *Operator -extension technique for resonance scattering of neutrons by nuclei* Hadronic Journal ,**28**, 3 (2005) pp 259 - 286.
- [53] Sirokov, Ju. M. Representation of free solutions for Schrödinger equations with strongly singular concentrated potentials. (Russian) *Teoret. Mat. Fiz.* **46**, 3 (1981) pp 291–299.
- [54] B. Pavlov *A star-graph model via operator extension* Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, Volume 142, Issue 02, March 2007, pp 365-384
- [55] B. Sz.-Nagy, C. Foias *Analyse harmonique des operateurs de Space de Hilbert* In French, Masson et Cie, Paris; Akademiai Kiado, Budapest (1967) xi+373 pp.
- [56] V. Adamjan, V. Arov *On unitary couplings of semi-unitary operators*, *Matematicheskie Isslenovaniya*, **1**, 2 (1966) pp 3-64.
- [57] V. Adamjan, B. Pavlov, L. Prokhorov *Chain rule for scattering matrices* Manuscript.

- [58] L. Khal'fin *On the theory of decay of a quasy-stationary state* In: Soviet Phys. Doklady V.2 (1958) p 340
- [59] S. Datta and B. Das Sarma *Electronic analog of the electro-optic modulator*. In: Appl. Phys. Lett. 1990. **56**. N.7. P.665-667.
- [60] I. A. Shelykh, N. G. Galkin, and N. T. Bagraev. *Quantum splitter controlled by Rashba spin-orbit coupling* Phys. Rev.B **72**,235316 (2005)
- [61] J. Splettstoesser, M. Governale, and U. Zülicke. *Persistent current in ballistic mesoscopic rings with Rashba spin-orbit coupling* Phys. Rev. B, 68:165341 (2003).
- [62] R.G. Newton *Scattering theory of waves and particles* Newton, Reprint of the 1982 second edition [Springer, New York; MR0666397 (84f:81001)], with list of errata prepared for this edition by the author. Dover Publications, Inc., Mineola, NY, 2002.
- [63] B. Pavlov *The theory of extensions and explicitly solvable models* (In Russian) Uspekhi Mat. Nauk, **42**, (1987) pp 99-131.
- [64] V.I. Gorbachuk, M.L. Gorbachuk. *Boundary value problems for operator differential equations*. Translated and revised from the 1984 Russian original. Mathematics and its Applications (Soviet Series), 48. Kluwer Academic Publishers Group, Dordrecht, 1991.

## Эволюционный подход к созданию наноструктур

И. В. Мелихов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

melikhov@radio.chem.msu.ru

Предложена модель создания наноструктуры как результата выделения наночастиц из пересыщенной среды с последующим их многостадийным модифицированием для придания им нужных свойств. Учтено объединение наночастиц в агрегаты и агрегатов друг с другом. Сформулировано дискретное и континуальное уравнения баланса числа наночастиц и агрегатов, учитывающие возможность их укрупнения и распада. Континуальное уравнение приведено к эволюционному уравнению типа Фоккера-Планка, включающему частотные функции, которые описывают процесс самоорганизации агрегатов путем отбора более устойчивых форм. При этом каждая стадия модифицирования характеризуется собственными частотными функциями, подлежащими независимому определению. Частотные функции для всех видов воздействий, используемых при создании наноструктур, могут составить основу методологии оптимального их синтеза.

**Ключевые слова:** зарождение и рост наночастиц, агрегация и агломерация, физическое и химическое модифицирование, уравнение Фоккера-Планка.

### 1. Введение

Типичную наноструктуру можно рассматривать как пространственно-упорядоченную конструкцию из первичных наночастиц данного вещества или ряда веществ. В общем случае, чтобы такую структуру создать, первичные наночастицы выделяют из пересыщенных и переохлажденных сред, а затем создают условия, при которых наночастицы объединятся в пространственно-упорядоченные образования (агрегаты, гранулы, керамические тела и т. д.). При этом свойства первичных частиц и агрегатов нужным образом изменяют, вводя в среду, окружающую частицы, дополнительные вещества (химическое модифицирование) и действуя внешними полями (физическое модифицирование) [1, 2]. Получение и модифицирование первичных частиц обычно осуществляют постадийно, варьируя последовательность стадий (маршрут процесса). Некоторые маршруты удалось детально исследовать. Однако полученные данные, ориентированные на решение конкретных прикладных задач, не дают возможности составить общее представление о закономерностях создания наноструктур [3]. Приходится прибегнуть к представлению о многостадийном процессе движения множества первичных наночастиц и агрегатов в пространстве свойств при условии, что на всех стадиях процесса применимо эволюционное уравнение сохранения числа молекул (атомов), т.е. имеет место единый эволюционный маршрут формирования наноструктуры. Подходы к описанию эволюционного маршрута рассмотрены в данной статье.

### 2. Предмет рассмотрения

Чтобы создать наноструктуру с нужными свойствами, используют явления образования и распада зародышей первичных наночастиц, их роста и растворения, появления и ликвидации ростовых дефектов, захвата и выброса захваченной примеси, агрегации и разрушения агрегатов, перекристаллизации и топохимических реакций спекания и керамизации [4, 5]. При описании данных явлений учитываются свойства  $\vec{X} = \{X_1 \dots X_i \dots X_p\}$

каждой частицы, зависящие от свойств  $\vec{Y} = \{Y_1 \dots Y_i \dots Y_p\}$  среды, их окружающей, и определяется функционал

$$\vec{Z}(t) \equiv \{Z_1 \dots Z_i \dots Z_p\} = \vec{Z} \left[ \vec{X}(\vec{Y}) \right],$$

где  $Z_i$  — одно из свойств данного вещества.

Опыт показывает, что функционал  $\vec{Z}(t)$  информативен, если под  $\vec{X}$  иметь в виду массу, пространственные координаты и скорость движения центра массы, габитус, параметры состава и упорядоченности частицы, а также расстояния до соседних частиц и свойства контактов с ними [6]. Во множество же  $\vec{Y}$  следует включить параметры состава, температуру, скорость движения среды и напряженности внешних полей около частицы.

На всех стадиях процесса рассматриваемая система неоднородна, причем на каждом ее участке присутствуют первичные частицы, агрегаты первичных частиц, укрупняющиеся за счет присоединения молекул и первичных частиц (агрегаты первого поколения), агрегаты агрегатов (агрегаты второго поколения) и т.д. В континуальном приближении каждый участок характеризуется собственной функцией распределения частиц по свойствам  $\varphi(\vec{X}, t) = \sum_q \varphi_q(\vec{X}, t) = \sum_q \frac{\partial^p N_{qx}}{\partial X_1 \dots \partial X_p}$ ,  $N = \sum_q N_q$ ,  $N_q = \int_{\vec{X}} \varphi_q(\vec{X}, t) d\vec{X}$ ,

$$Z_i(t) = \sum_q Z_{qi}, \quad Z_{qi} = \frac{1}{N_q} \int_{\vec{x}} X_i \varphi_k(\vec{X}, t) d\vec{X}.$$

Здесь  $N_{q\vec{X}}$  — локальная концентрация частиц  $q$ -вида, у которых параметры состояния меньше  $\vec{X}$ ;  $N_q$  — общая концентрация частиц  $q$ -вида на данном участке, причем из множества  $\vec{X}$  исключены пространственные координаты частиц, которые отождествляются с координатами участка. При этом можно принять, что

$$\varphi_q(\vec{X}, t) = \varphi_q(n, t) f_q(X_2, t)_n \dots f_q(X_p, t)_n, \quad (1)$$

где  $\varphi_q(n, t)$  — функция распределения частиц по числу  $n$  составляющих их молекул (атомов),  $f_q(X_i, t)_n$  — плотность распределения частиц с параметром  $n$  по  $X_i$ .

Функции  $\varphi_q(n, t)$ ,  $f_q(X_i, t)_n$  и функционалы  $\vec{Z}_{qi}(t)$  являются предметом данного рассмотрения. Многие из этих функций известны [7–10], но объем недостающей информации еще велик.

### 3. Условие сохранения числа молекул

Рассматривается пересыщенный раствор (пар), в котором зарождаются и растут первичные частицы вещества А ( $q = 1$ ), которые, сталкиваясь друг с другом, образуют агрегаты первого поколения ( $q = 2$ ). Агрегаты первого поколения объединяются в агрегаты второго поколения ( $q = 3$ ) и т. д. Частицы каждого  $q$  вида укрупняются путем присоединения частиц всех  $q_1 < q$  видов, причем акты присоединения случайным образом чередуются с актами отрыва ранее присоединившихся частиц. При каждом акте состояние частиц изменяется дискретно, так что континуальному описанию должна предшествовать дискретная модель, согласно которой  $\varphi_q(n, t) \equiv N_{qn} / \Delta n_{qn}$ , где  $N_{qn}$  — число частиц  $q$ -вида, имеющих  $n$  молекул А, в единице объема среды,  $\Delta n_{qn}$  — интервал значений  $n$ , в пределах которого можно приписать частице данное  $n$ .

Акты присоединения и отрыва независимы, так что изменение  $N_{qn}$  за время  $\Delta t$  равно

$$\Delta N_{qn} = (\Omega_{q-1} + \Omega_q - \Omega_{q+1}) \Delta t, \quad (2)$$

где  $\Omega_{q-1}$  и  $\Omega_{q+1}$  - интенсивности поступления частиц из  $(q-1)$  множества в  $q$  множество (переходов  $q-1 \rightarrow q$ ) и переходов  $(q \rightarrow q+1)$ ,  $\Omega_q$  - интенсивность изменения числа частиц в состоянии  $(q, n)$  в результате переходов в пределах  $q$  множества.

В каждом акте объединения частиц участвуют, по крайней мере, две частицы, так что

$$\Omega_{q-1} = \sum_{a_q} \alpha_1 N_{q-1, n-a_q} N_{q-1, a_q} - \beta_1 N_{qn}, \quad (3)$$

$$\Omega_{q+1} = \sum_{\alpha_q} \sum_{q_1 > q} (\alpha_2 N_{qn-a_q} N_{q_1, a_q} - \beta_2 N_{q_1, n+a_q}), \quad (4)$$

где  $\alpha_i$  и  $\beta_i$  - частотные функции перехода частиц между множествами, которые зависят от  $N_{qn}$ , если в каждом переходе участвует более двух частиц,  $a_q$  - изменение  $n$  при единичном переходе.

В пределах  $q$ -вида:  $\Omega_q = \Omega_{q\alpha} - \Omega_{q\beta}$  при

$$\Omega_{q\alpha} = \sum_{a_q} \sum_{q_1 < q} (\alpha_{q_1, n-a_q} N_{q_1, n-a_q} - \alpha_{qn} N_{qn}) N_{q_1, a_q}, \quad (5)$$

$$\Omega_{q\beta} = \beta_{qn} N_{qn} - \sum_{b_q} \beta_{q, n+b_q} N_{qn+b_q}. \quad (6)$$

Здесь  $b_q$  - изменение  $n$  при единичном распаде,  $\alpha_{qn}$  и  $\beta_{qn}$  - частотные функции, удовлетворяющие условию

$$\Delta n = \left( \sum_{a_q} \sum_{q_1 < q} a_q \alpha_{qn} N_{q_1, a} - \beta_{qn} \bar{b}_q \right) \Delta t + \xi_n(t), \quad (7)$$

где  $\Delta n$  - изменение числа молекул у частицы в состоянии  $(q, n)$  за время  $\Delta t$ ,  $\bar{b}_q$  - значение  $b_q$ , осредненное по интервалу  $\Delta t$ ,  $\xi_n(t)$  - случайная функция, характеризующая флуктуации свойств среды.

Из соотношений (2)–(6) следует, что

$$\frac{\Delta n_{qn} \Delta \varphi_q(n, t)}{\Delta t} \equiv \frac{\Delta N_{qn}}{\Delta t} = (\Omega_{q\alpha} - \Omega_{q\beta}) + W_q, \quad (8)$$

где  $W_q = (\Omega_{q-1} - \Omega_{q+1})$ .

Параметры  $X_i$  могут уменьшаться и увеличиваться при воздействиях среды, так что изменение параметра  $X_i$  за время  $\Delta t$  следует представить в виде

$$\Delta X_i = (\omega_x a_{xi} - \nu_x b_{xi}) \Delta t + \xi_x(t), \quad (9)$$

где  $\omega_x$  и  $\nu_x$  - частоты воздействий, увеличивающих и уменьшающих  $X_i$ ,  $a_{xi}$  и  $b_{xi}$  - характерные изменения  $X_i$  при единичных воздействиях.

При условии (9) и достаточно больших интервалах  $\Delta t$  имеем

$$\frac{\Delta n_{qn} N_{qn} \Delta f_q(X_i, t)}{\Delta t} \equiv \frac{\Delta N_{xi}}{\Delta t} = \omega_{x-a_{xi}} N_{x-a_{xi}} - (\omega_x + \nu_x) N_x + \nu_{x+b_{xi}} N_{x+b_{xi}}. \quad (10)$$

От дискретных распределений (8)–(10) можно перейти к континуальной модели, приняв, что  $\sum_n N_{qn} = \int_n^{\varphi_q} (n, t) dn$ ,  $\sum_{X_i} N_{xi} = N_{qn} \int_{X_i}^{f_q} (X_i, t) dx_i$ .

В этом случае, введя в уравнения (8) и (10) непрерывные функции  $\varphi_q(n, t)$  и  $f_q(X_i, t)$ , разложив частотные функции в полученных уравнениях в ряды Тейлора и приняв, что случайные функции  $\xi_n(t)$  и  $\xi_x(t)$  центрированы и дельта-коррелированы, а при укрупнении частиц любого вида  $a_q = \bar{n}_{q-1}$ , получим

$$\frac{\partial \varphi_q}{\partial t} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \left[ \bar{b}_q^k \frac{\partial^k \Omega_{q\beta}}{\partial n^k} + (-1)^k \sum_{q_1=1}^{q-1} \bar{n}_{q_1} \frac{\partial^k \Omega_{q\alpha}}{\partial n^k} \right] + W_q(n), \quad (11)$$

$$\frac{\partial f_q}{\partial t} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k!} \left[ \bar{b}_{x_i}^k \frac{\partial^k}{\partial X_i^k} (\nu_x f_q) + (-1)^k a_{x_i}^k \frac{\partial^k}{\partial X_i^k} (\omega_x f_q) \right], \quad (12)$$

где  $\bar{n}_{q_1}$  — среднее число молекул в частицах  $q$ -вида,  $W_q(n)$  — непрерывный аналог  $W_q$ .

Уравнение (11) соответствует многим экспериментам [4, 7, 8, 11], причем достаточно точное описание имеет место, если в этом уравнении заменить  $n$  на размер  $l = (n v_A)^{1/3}$ , где  $v_A$  — объем одной молекулы внутри частицы, и ограничиться двумя членами ряда. В таком приближении

$$\frac{\partial \varphi_q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial l} (b_{q,l} \Omega_\beta - a_{q,l} \Omega_\alpha) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial l^2} (b_{q,l}^2 \Omega_\beta + a_{q,l}^2 \Omega_\alpha) + W_q(l, t), \quad (13)$$

где  $a_{q,l}$  и  $b_{q,l}$  — характеристические изменения  $l$  при присоединениях и отрывах,  $\Omega_\alpha = \alpha_{q,l} \varphi_q$ ,  $\Omega_\beta = \beta_{q,l} \varphi_q$ ,  $\alpha_{q,l}$  и  $\beta_{q,l}$  — частотные функции.

В уравнении (13) первый член суммы характеризует направленное движение частиц в пространстве размеров, а второй член — случайные отклонения от направленного движения, осредненные по коллективу частиц аналогично диффузии молекул в евклидовом пространстве. Третий член характеризует источник частиц в состоянии  $(q, n)$ . При этом причиной движения является различие частотных функций присоединения и отрыва. Каждому элементарному процессу в пределах эволюционного маршрута сопутствует обратный процесс, в результате которого из разнообразных группировок молекул и частиц отбираются те, которые имеют меньшую частоту распада. Это отражает фактор отбора устойчивых группировок

$$F_{ql} \equiv a_{q,l} \Omega_\alpha - b_{q,l} \Omega_\beta,$$

против градиента которого происходит направленное движение в пространстве размеров. В рамках данной модели фактор  $F_{ql}$  является показателем движущей силы процесса.

Соотношения (2)–(13) не налагают ограничений на указанные частотные функции, что равносильно отсутствию произвольных допущений в данной модели.

#### 4. Стадийность эволюционного маршрута

В данной модели на каждой стадии процесса на свойства частиц основное влияние оказывает один или небольшая группа элементарных явлений.

##### 4.1. Период зарождения и роста первичных частиц

На ранней стадии в системе преобладают молекулы и кластеры с числом молекул  $(2|n|30)$ . Их поведение описывают уравнения (2)–(10).

Частотные функции, входящие в эти уравнения (3)–(7), в общей форме неизвестны, но судя по многочисленным наблюдениям, их можно представить в виде

$$\alpha_{n,l} = \alpha_A \sum_{j=1}^p \omega_j \quad , \quad (14)$$

$$\beta_{n,l} = \frac{k_B T P}{h} \sum_{j=1}^p \chi_j z_j \exp[-\varepsilon_j/k_B T], \quad (15)$$

где  $\alpha_A$  — частота столкновений молекул  $A$ , находящихся в среде, с кластером,  $\omega_j$  — вероятность локализации молекулы  $A$ , поступившей из среды, в ближайшей координационной сфере молекулы кластера, находящейся в окружении  $j$  молекул (т.е. на сорбционном центре  $j$ -вида),  $z_j$  — доля центров  $j$ -вида при числе видов равном  $P$ ,  $k_B$  и  $h$  — постоянные Больцмана и Планка,  $T$  — температура среды,  $\chi_j$  — характеристика состояния  $j$ -центра,  $\varepsilon_j$  — энергия активации отрыва.

При этом энергию активации отрыва целесообразно искать в виде суммы энергий активации  $\varepsilon_{jk}$  разрыва связи с каждым из ближайших соседей и преодоления притяжения ко всем атомам кластера:

$$\varepsilon_j = \sum_{k=1}^j \varepsilon_{jk} + \varepsilon_\infty \left\{ 1 - \alpha_\infty / (n^{1/3} - \alpha_0) \right\}. \quad (16)$$

Здесь  $\varepsilon_\infty$  — энергия активации преодоления притяжения к бесконечно большой частице,  $\alpha_\infty$  и  $\alpha_0$  — функции, характеризующие снижение притяжения вследствие уменьшения  $n$ .

Соотношения (14)–(16) представлены в форме, допускающей экстраполяцию к формуле Гиббса–Томсона, положенной в основу классической теории зарождения [12,13]. Однако эти соотношения не предусматривают наличия особых кластеров, которые можно считать зародышами. Возможно, такие особые кластеры имеют место, но это нужно доказывать экспериментально.

Рост первичных частиц обычно происходит при  $\vec{Y} = \{C_A, T, \vec{V}\}$  и  $\vec{X} = \{l, X_i\}$ , где  $C_A$  и  $\vec{V}$  — концентрация и скорость движения среды, причем частицы растут независимо друг от друга при  $a_{1l} = b_{1l}$  и  $W_1(n) = 0$ . В таких условиях применимы уравнения (11)–(16) при

$$- \left[ W_{-\varphi_1} + \frac{a_l}{2} \frac{\partial (W_{+\varphi_1})}{\partial l} \right]_{l \rightarrow l_0} = J(C_A, T) \quad , \quad (17)$$

где  $W_\pm = (\beta_{1l} \pm \alpha_{1l})$ ,  $l_0$  — размер кластера, укрупнение которого можно рассматривать как непрерывный процесс;  $J(C_A, T)$  — скорость образования таких кластеров.

Кроме того, судя по опытным данным,

$$\alpha_{1l} = \alpha_0 (C_A/C_{A\infty})^m, \\ \beta_{1l} = \alpha_0 \exp[\hat{a}_\infty / (\hat{a}_0 + l)].$$

Здесь  $\alpha_0$  — частотная функция в насыщенном растворе (паре), где концентрация молекул  $A$  равна  $C_{A\infty}$ ,  $m$  — эмпирический параметр,  $\hat{a}_\infty = a_\infty v_A^{1/3}$ ,  $\hat{a}_0 = a_0 v_A^{1/3}$ . При наличии данных о частотных функциях  $\alpha_{1l}$  и  $\beta_{1l}$  решение уравнений (13) и (17) позволит ответить на вопрос, какие свойства будет иметь вещество в конце стадии роста [11, 14, 15].

#### 4.2. Стадия агрегирования

В рамках данной модели зародышами агрегатов  $q$ -вида являются парные агрегаты  $(q-1)$ -вида или примесные частицы, введенные в систему для ускорения процесса. Детальную картину агрегирования характеризуют уравнения (2)–(13), возможность использования которых выявлена экспериментально [16–19]. При начальном описании агрегирования можно принять, что состояние каждого агрегата определяется параметрами  $\vec{X} = \{N, v\}$ , где  $N$  — число составляющих агрегат частиц  $(q-1)$  вида и  $v$  — объем агрегата. Обычно эти параметры можно оценить микроскопическим методом, так что оказывается доступной функция  $\varphi_q(N, t)$ . Применительно к этой функции, приняв, что в каждом акте присоединения и отрыва принимает участие одинаковое число  $\Delta N$  частиц  $(q-1)$ -вида, уравнение (13) при  $q \geq 2$  можно представить в форме

$$\frac{\partial \varphi_q(N, t)}{\partial t} = \Delta N \frac{\partial}{\partial n} [(\beta_{qN} - \alpha_{qN}) \varphi_q] + \frac{\Delta N^2 \partial^2}{2 \partial n^2} [(\beta_{qN} + \alpha_{qN}) \varphi_q] \quad (18)$$

Здесь  $\alpha_{qN} = BW_{q-1}\omega_N v N_{q-1}$  и  $\beta_{qN} = \sum_{q_1=1}^q \alpha_{q_1 N} \nu_{q_1}$  — частотные функции образования и распада агрегатов,  $B$  — геометрический фактор,  $W_{q-1}$  — вероятность столкновения данной частицы с частицами  $(q-1)$ -вида в единицу времени,  $\omega_N$  — вероятность адгезионного удержания частицы  $(q-1)$ -вида в агрегате после столкновения,  $\nu_{q_1}$  — вероятность отделения частицы  $q_1$ -вида от данного агрегата в результате его возбуждения при столкновениях с частотой  $\alpha_{q_1 N}$ .

#### 4.3. Стадии химического и термического модифицирования вещества

На стадии химического модифицирования частицы вещества А покрывают слоями адсорбированных молекул частиц вещества В (модификатора) или создают условия для образования твердых растворов вещества В в А или вещества АВ. При этом продолжают выполняться условия (13) при  $l = (v_A n_A + v_B n_B)^{1/3}$ , где  $n_A$  и  $n_B$  — число молекул А и В на поверхности и в объеме частицы,  $v_B$  — объем одной молекулы В. Частотные же функции описываются формулами типа (14)–(16), в которые должны быть включены не только параметры адсорбции и десорбции молекул В, но и частоты их миграции в объем частицы. Упомянутые процессы неоднократно исследовались применительно к получению материалов с заданным количеством примесей [20, 21]. В результате этого накоплен большой материал, но он относится к интервалам варьирования  $\vec{Y}$ , которые слишком узки для того, чтобы сформулировать кинетическую модель химического модифицирования вещества.

К химическому модифицированию можно отнести термическое разложение вещества с образованием твердого продукта, термостимулированное топохимическое превращение частиц и керамизацию вещества.

Если в момент завершения стадии роста на систему наложить температурное поле, то в рамках данной модели вид кинетического уравнения не изменится. Изменяются только частотные функции и усложнятся множества  $\vec{X}$  и  $\vec{Y}$ . При подъеме температуры часть частиц может раствориться (испариться) с возможным появлением фигур травления и отделением фрагментов от частиц. При высоких температурах ускорится отжиг ростовых дефектов и габитус частиц начнет приближаться к равновесному. Если же в период наложения температурного поля частицы образуют слой вещества, то при нагревании они будут срастаться друг с другом и сформируют керамику. Все эти явления при соответствующей детализации множеств  $\vec{X}$ ,  $\vec{Y}$  и функций  $\alpha_{1n}(\vec{Y})$ ,  $\beta_{1n}(\vec{Y})$  можно описать уравнениями (11)–(13).

#### 4.4. Модифицирование механическим нагружением

Если наночастицы входят в состав суспензии, то образование агрегатов второго и последующих поколений можно ускорить, организовав турбуленизованные потоки суспензии. В таких потоках учащаются столкновения частиц и ускоряется отбор упорядоченных агрегатов, вероятность распада которых минимальна. При скоростях потока, превышающих некоторую пороговую скорость, в зоне контакта упорядоченных агрегатов появляются вакансии и дислокации, которые приводят к отделению частиц, входящих в состав агрегатов (диспергирование вещества). Отделившиеся частицы могут вновь присоединяться к агрегатам. В результате этого при развитом агрегировании, когда большая часть агрегатов укрупнилась до размера, значительно большего размера первичных частиц, суспензию можно описывать уравнениями (11)–(13). При модифицировании вещества путем размола частиц кинетические уравнения представляются более сложными [22–24]. Однако и в этом случае описание можно свести к формальному использованию данной модели.

### 5. Эволюционный маршрут как целое

Из изложенного следует, что условие сохранения числа молекул может быть представлено в виде эволюционных уравнений

$$\frac{\partial \varphi_k(n, t)}{\partial t} = \frac{\partial F_{q1}}{\partial n} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_{q2}}{\partial n^2} + W_q(n, t), \quad (19)$$

$$\frac{\partial f_q(X_i, t)}{\partial t} = \frac{\partial F_{f1}}{\partial X_i} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F_{f2}}{\partial X_i^2}, \quad (20)$$

при  $F_{q1} = b_{qn}\Omega_\beta - a_{qn}\Omega_\alpha$ ,  $F_{q2} = b_{qn}^2\Omega_\beta + a_{qn}^2\Omega_\alpha$ ,  $F_{f1} = (b_{Xi}\nu_X - a_{Xi}\omega_X) f_q(X_i, t)$ ,  $F_{f2} = (b_{Xi}^2\nu_X + a_{Xi}^2\omega_X) f_q(X_i, t)$ .

Эти уравнения применимы на всех стадиях при изменении вида частотных функций при переходе от стадии к стадии. Краевые условия решения этих уравнений и распределение вещества по объему системы на каждой стадии также специфичны, но это не лишает данные уравнения общности.

Уравнения (19) и (20) отражают представление о том, что самоорганизация наносистемы, т. е. направленное изменение свойств ее частиц, на каждой стадии происходит в результате отбора состояний с наименьшей частотой распада  $\Omega_\beta$ . Движущую силу такого отбора можно представить в виде

$$F_{qn} = -a_{qn}\Omega_\alpha(1 - \beta_{qn}/\alpha_{qn}), \quad (21)$$

В формулы (19)–(21) входят величины, которые можно определить в результате независимых экспериментов. В нее можно ввести изменение свободной энергии и энтропии системы в ходе процесса [24–28], но при этом придется сделать предположения, недоступные для независимой проверки.

### 6. Заключение

Если создание наноструктуры представить как движение коллектива наночастиц в пространстве свойств при сохранении числа молекул, то в рассмотрение можно ввести систему эволюционных уравнений, применимых на всех стадиях формирования наноструктуры. Эти уравнения содержат частотные функции, которые можно определить в результате независимых экспериментов. При известных частотных функциях появляется возможность представить «движущую силу» самоорганизации наносистемы через частоты событий, приводящих к отбору наиболее устойчивых структурных ее элементов.

Автор благодарит Э. Д. Козловскую и С. С. Бердоносова за помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 08-03-00794-а и 10-03-90022–Бел\_а).

## Литература

- [1] Nalwa W.R. (Ed.). Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Acad. Press, Boston, (1-5), 2000, 456 p.
- [2] Третьяков Ю.Д. Проблемы развития нанотехнологий в России и за рубежом. Вестник РАН, 2007, 77(1), 3–10.
- [3] Nanoscale Materials in Chemistry. Ed.K.J. Klabunde. N.Y.: John Wiley and Sons, 2001. 375 p.
- [4] Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. Бином, М., 2006. 309 с.
- [5] Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы. Под. ред. Ю.Д. Третьякова. Физматлит, М., 2010, 274 с.
- [6] Tirrell D.A. (Ed.). Hierarchical Structures in Biology as a Guide for New Materials Technology. Washington: National Academy Press, 1994, 210 p.
- [7] Melikhov I.V., Vukovic Z., Bacic S., Lazic S. Study of dispersed Solid-phase Ontogenesis hierartical Structure // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1985. 81(5). 1275–1282.
- [8] Мелихов И.В. Об основном законе спонтанной кристаллизации // Журн. физ. химии, 1989. 63(2), 476–482.
- [9] Кутепов А.М., Полянин А.Д., Запрянов З.Д., Вязьмин Д.А., Казенин Д.А. Химическая гидродинамика. Бюро Квантум. М., 1996, 446.
- [10] Ajayah P.M., Schodler L.S., Braun P.V. Nanocomposite Science and Technology. Wienheim: Willey-VCH Verlag Gmb H, 2003, 240 p.
- [11] Melikhov I.V., Berliner L.B. Simulation of Batch Crystallization // Chem. Engng. Sci., 1981, 36(6), 1021-1034.
- [12] Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Химия, Л., 1967, 389с
- [13] Ford I.J. Nucleation Theorems, The statistical mechanism of molecular cluster // Phys.Rev., E., 1997, 56(5), 5615-5629.
- [14] Melichov I.V., Vucovic Z., Bacic S., Lazic S. Some characteristics of chemical crystallization in water purification Process // Chem. Engng. Sci. 1984, 39(12) 1707-1713.
- [15] Мелихов И.В., Китова Е.Н., Каменская А.Н., Козловская Э.Д., Михеев Н.Б., Кулохин с.А. Монокристалломикррия в аэрозолях галогенидов аммония и цезия // Коллоидный журнал, 1997, 59(6), 780–785.
- [16] Melikhov I.V., Kelebeev A.S., Bacic S. Electron Microscopic Study of Nucleation and Growth of Highly Dispersid Solid Phase // J. Colloid Interface Science, 1986, 112 (1), 54–65.
- [17] Мелихов И.В., Комаров В.Ф., Козел Ю.А. Морфология и онтогенез дисперсной твердой фазы // Коллоидный журнал. 1988, 50(4), 690–697.
- [18] Мелихов И.В., Михеева И.Е., Рудин В.Н. Направленная агрегация в высокодисперсных суспензиях // Коллоидный журнал. 1988, 50(5), 885–891.
- [19] Flimelech M., Gregory J., Jia X., Williams R. Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation. Oxford: Butterworth-Heinemann. 1995, 275 p.
- [20] Мелихов И.В., Меркулова М.С. Сокристаллизация. Химия, М., 1975, 304 с.
- [21] Девярых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. Наука, М., 2003, 147 с.
- [22] Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии неорганических веществ Наука, Новосибирск, 1983, 263 с.
- [23] Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Наука, Новосибирск, 1986, 314 с.
- [24] Русанов А.И. К термодинамической теории прочности твердых тел. 1. Термодинамические характеристики трещин // Коллоидный журнал. 2008, 79(1), 93–100.
- [25] Русанов А.И. Нанотермодинамика: химический подход // Российский химический журнал. 2006, 34 (2), 145-151.
- [26] Гленсдорф П., Пригожин И.Р. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. УРСС, М., 2003, 403 с.
- [27] Мелихов И.В., Долгонос Б.М. Кластерная модель конденсированного вещества // Журн. физ. химии. 1977, 51(12), 3021–3026.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА НАНОЖИДКОСТЕЙ

В. Я. Рудяк<sup>1,2</sup>, А. А. Белкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Baker Atlas Russian Scientific Center

<sup>2</sup>Новосибирский Государственный Архитектурно-Строительный Университет (Сибстрин)  
valery.rudyak@mail.ru, a\_belkin@ngs.ru

PACS 05.60.Cd, 44.35.+c, 47.11.Mn, 47.61.-k, 66.20.Cy

В статье обсуждаются механизмы процессов переноса в наножидкостях и результаты исследований свойств этих процессов и коэффициентов переноса. Характерные особенности наножидкостей анализируются с точки зрения влияния наночастиц на релаксационные процессы в дисперсной системе и взаимодействия наночастиц с несущей средой. Особое внимание уделено результатам моделирования диффузии, вязкости и теплопроводности методом молекулярной динамики.

**Ключевые слова:** наножидкости, теплопроводность, диффузия, вязкость, молекулярная динамика.

### 1. Введение

Наножидкости представляют собой двухфазную систему, состоящую из несущей среды (жидкости или газа) и наночастиц. Наночастицы — это частицы с характерными размерами от 1 до 100 нм, они в общем случае могут быть твердыми, жидкими или газообразными. Типичными несущими жидкостями является вода, органические жидкости (этиленгликоль, масло, биологические жидкости), полимерные растворы. В качестве твердых наночастиц обычно выступают частицы химически устойчивых металлов и их оксидов. Самой маленькой наночастицей можно считать фуллерен, диаметр которого около 1 нм. Промежуточное положение занимают вирусы, их размеры порядка десятков нанометров. С другой стороны, широко исследуются и наножидкости, построенные на основе углеродных нанотрубок. Особенность последних состоит в том, что их диаметр колеблется от одного до нескольких нанометров, зато длина может достигать десятков, сотен и даже тысяч микрон. Подобные жидкости существенно отличаются от обычных наножидкостей и напоминают полимерные жидкости, по крайней мере структурно.

Классифицировать наножидкости, как и дисперсные жидкости вообще, следует по нескольким признакам [1]. Первым является агрегатное состояние, здесь можно выделить газогазовзвеси (газ + твердые наночастицы), нанозоли (газ + жидкие наночастицы), наносuspензии (жидкость + твердые наночастицы), наномульсии (жидкость + жидкие наночастицы) и жидкости с нанопузырьками. Вторым — объемная концентрация наночастиц  $\phi$ , наножидкости дифференцируются на разреженные, в которых  $\phi \leq 10^{-3}$ , умеренно разреженные, где  $10^{-3} \leq \phi \leq 10^{-1}$ , и плотные, где  $10^{-1} < \phi \leq 6 \cdot 10^{-1}$ . В случае, если объемные концентрации оказываются еще выше, мы имеем дело с нанопорошками. Наконец, поскольку размеры наночастиц могут различаться более чем на порядок, наножидкости следует классифицировать также по соотношению внутренних структурных элементов среды: размерам наночастиц, молекул, длине свободного пробега молекул. Это особенно важно для газогазовзвесей, где разреженность несущей среды может заметно меняться. В результате длина свободного пробега молекул несущего газа  $l$  может быть как больше

радиуса частицы  $R$ , так и меньше. Иногда в качестве характерного структурного элемента среды может выступать и характерный масштаб системы, в которой изучается наножидкость. Например, при ее течении в канале с характерным размером  $h$  следует учитывать соотношение  $R/h$ . При  $R/h \ll 1$  такая наножидкость может описываться как сплошная среда, если только  $h$  не слишком мало, в ином случае необходимо использовать смешанное кинетико-гидродинамическое описание [2].

Термин наножидкость появился сравнительно недавно, хотя коллоидная химия уже несколько последних десятилетий интенсивно изучает коллоидные растворы, к которым могут быть отнесены и наножидкости. В коллоидной химии, однако, основной интерес был связан с изучением различных поверхностных явлений. Кроме того, здесь практически не изучались собственно наножидкости, т. е. жидкости, дисперсным компонентом в которых являются только наночастицы. Исследование физики наножидкостей и их свойств переноса началось сравнительно недавно. Оно было инициировано использованием нанодисперсных систем в различных приложениях. Специфические малые размеры наночастиц определяют их весьма особые свойства. Наножидкости характеризуются и особыми свойствами переноса, в отличие от крупных дисперсных частиц наночастицы практически не седиментируют, они не подвергают эрозии каналы, по которым движутся. По этим и некоторым другим причинам наножидкости уже с успехом используются

- в химических процессах, включая катализ;
- для охлаждения различных устройств;
- при создании новых систем транспортировки и производства тепловой энергии;
- в био-, МЭМС- и нанотехнологиях различного назначения;
- при создании новых лекарственных и косметических препаратов;
- для доставки лекарственных препаратов, наносенсоров и наноактюаторов;
- при создании систем распознавания загрязнений различного типа;
- при создании систем очистки воздуха и воды;
- при создании новых смазочных материалов;
- при создании новых лаков и красок.

Этот перечень можно продолжить, однако во всех случаях ключевую роль играют процессы переноса в наножидкостях и характер их течений. Наряду с прикладным аспектом изучение процессов переноса в наножидкостях имеет и важную фундаментальную составляющую, поскольку до сих пор часто отсутствует даже качественное их понимание, не говоря уже о построении последовательной физической теории. Вместе с тем систематическое использование наножидкостей станет возможным лишь в том случае, если можно будет заранее предсказывать их свойства. Это в свою очередь требует понимания механизмов переноса в наножидкостях. Несмотря на немалый накопленный фактический материал, как экспериментальный, так и теоретический, здесь все еще отсутствуют систематические данные, а результаты экспериментов часто противоречивы. Связано это в том числе и с объективными причинами, осложняющими проведение соответствующих экспериментов. В частности, пока не удастся точно контролировать размеры и однородность распределения наночастиц, создавать монодисперсные наножидкости, добавление наночастиц может приводить к изменению реологии жидкости. Становится невозможным определить, как будут меняться свойства переноса наножидкостей при варьировании того или иного параметра системы: материала наночастиц, их формы, размеров, объемной концентрации и т.п. Отсутствует и физическое понимание наблюдаемых эффектов. В таких условиях необходимо, с одной стороны, пытаться строить теорию процессов переноса из первых принципов, используя

в частности кинетическую теорию, а с другой, использовать метод молекулярной динамики (МД), имеющий предсказательную силу эксперимента и позволяющий реализовать «идеальный» эксперимент.

Кинетическую теорию, однако, можно строго построить лишь для так называемых разреженных наногазовзвесей, несущей средой в которых является не слишком плотный газ. Такая теория была развита в последнее десятилетие одним из авторов и его учениками и подтверждена экспериментально (см. [3] и цитированную там литературу). Для наножидкостей, несущим компонентом в которых является плотный газ или жидкость, строгую кинетическую теорию, описывающую перенос в рамках одночастичной функции распределения, построить вообще нельзя [3]. Здесь необходимо использовать общие методы неравновесной статистической механики. В [1], в частности, показано, что, как и для молекулярных систем, процессы переноса в наножидкостях описываются набором флуктуационно-диссипационных теорем. Однако явное вычисление коэффициентов переноса требует решения многочастичной задачи рассеяния, что возможно только методом МД. Обзор полученных в этом направлении результатов и является целью данной статьи. Здесь обсуждаются особенности диффузии наночастиц в жидкостях, вязкости и теплопроводности наножидкостей. Во всех случаях особое внимание уделено анализу механизмов процессов переноса, а их отличию от процессов переноса в обычных молекулярных системах и в крупнодисперсных жидкостях.

## 2. Механизмы процессов переноса в наножидкостях

Чтобы понять, как взаимодействия молекул и дисперсных частиц (или наночастиц) связаны с теми или иными процессами переноса, необходимо вспомнить, как определяются сами эти процессы. Процессы переноса — это процессы выравнивания тех или иных макроскопических характеристик системы (плотности, импульса, энергии). Поскольку любая система состоит из молекул, то локальные микрофлуктуации плотности, импульса и энергии в системе всегда имеют место. В равновесии величина этих флуктуаций обратно пропорциональна корню квадратному из числа частиц в системе ( $\sim N^{-1/2}$ ). Поэтому в равновесных макроскопических системах наблюдаемые флуктуации отсутствуют. В неравновесной системе существуют флуктуации наблюдаемых величин и на масштабах много больших молекулярных. Поэтому установление равновесия — это уничтожение таких крупномасштабных флуктуаций. Таким образом, процессы переноса суть процессы, приводящие к рассасыванию крупномасштабных флуктуаций тех или иных динамических характеристик системы. Само определение процессов переноса указывает на их связь с флуктуационными процессами, имеющими место в системе. Математически эта связь устанавливается так называемыми флуктуационно-диссипационными теоремами, определяющими соотношение между коэффициентом переноса  $\mu_i$  и соответствующей корреляционной функцией  $\chi_i$

$$\mu_i = \int_0^T \chi_i(t) dt, \quad (2.1)$$

где  $T$  — так называемое платовое значение времени — это время формирования коэффициента переноса, начиная с которого он не изменяется [4]. Именно это платовое значение коэффициента переноса и измеряется в реальном эксперименте. Как уже указывалось, эти соотношения могут быть получены из первых принципов методами неравновесной статистической механики (см., например, [1], где получен наиболее полный перечень этих теорем).

Таким образом, ключевую роль в изучении процессов переноса играют, входящие в соотношение (2.1) корреляционные функции. Именно их эволюция во времени и определяет коэффициенты переноса среды. Это указывает на связь теории переноса с теорией стохастических процессов. Само экспериментально наблюдаемое существование коэффициентов переноса указывает, во-первых, на конечность значения времени  $T$ , а во-вторых, на релаксационный характер корреляционных функций. Характер этой релаксации и определяет механизмы процессов переноса, анализу которых посвящен данный раздел.

### 2.1. Разреженный и умеренно плотные газы

Процессы переноса в разреженных газах, как известно [3, 5], описываются системой уравнений Больцмана. Здесь и везде в дальнейшем, если только иное не оговорено особо, разреженным называется газ, в котором имеют место лишь парные соударения молекул. Процессы релаксации в таком газе связаны именно с парными соударениями молекул. Кинетический (т. е. связанный с индивидуальными соударениями молекул) механизм релаксации газа описывается экспоненциальным переходом исходного неравновесного состояния системы в локальное квазиравновесное. Экспоненциальный вид будут иметь и все корреляционные функции. В частности, такой вид имеет автокорреляционная функция скорости (АКФС) молекул,  $\chi_{vv}(t) = \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle$ , где угловые скобки означают усреднение по статистическому ансамблю:

$$\chi_{vv}(t) = \frac{3kT}{m} \exp\left(-\frac{kT}{D}t\right) = \frac{3kT}{m} \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right), \quad (2.2)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура среды,  $m$  — масса молекулы,  $\tau_r$  — время релаксации скорости молекул, которое порядка времени свободного пробега молекул, а  $D$  — коэффициент диффузии, определяемый по этой функции соотношением типа (2.1)

$$D = \frac{1}{3} \int_0^T dt \chi_{vv}. \quad (2.3)$$

В умеренно плотных газах характер релаксации практически не меняется. Все отличие состоит в том, что наряду с парными соударениями имеют место тройные столкновения молекул и особые последовательности коррелированных парных соударений [6]. АКФС скорости молекул, однако, снова будет иметь экспоненциальный вид (2.2) с соответствующим временем релаксации.

### 2.2. Плотные газы и жидкости

Процессы переноса в жидкостях оказываются более сложными, чем в разреженных газах. В разреженных газах основная энергия системы связана с кинетической энергией теплового движения молекул. В жидкостях же, где молекулы достаточно плотно упакованы, кинетическая энергия молекул оказывается порядка потенциальной энергии их взаимодействия. Поэтому кинетический механизм релаксации оказывается не единственным.

В разреженном газе имеют место лишь микрофлуктуации полей плотности, скорости и энергии системы, связанные с парными столкновениями молекул. Они образуются и одновременно разрушаются в процессе соударения молекул. Столкнувшиеся молекулы разлетаются и больше не взаимодействуют. В жидкости и в плотном газе это не так. Из-за высокой плотности среды наряду с короткоживущими корреляциями имеют место и долгоживущие. Следствием этого является степенная асимптотика автокорреляционной функции

скорости молекул жидкости  $\chi_{VV} \sim t^{-3/2}$  [1], впервые установленная методом МД [7]. Достаточно точные МД-расчеты для системы твердых сфер показали, что, начиная с некоторых времен  $t > \tau$ , этот степенной «хвост» хорошо описывается функцией [8]

$$\chi_{VV}(t) = \frac{3kT}{m} \left[ \exp(-t/\tau) + B (t - t_*)^{-\frac{3}{2}} \right], \quad (2.4)$$

параметры которой  $B$  и  $t_*$  зависят от плотности среды. Степенному убыванию корреляций соответствует не кинетический механизм релаксации, связанный с диффузионным рассасыванием корреляций.

Наличие второго члена в формуле (2.4) означает, в частности, что диффузия молекул жидкости не описывается классическим эйнштейновским законом, установленным для броуновских частиц,  $\langle R^2(t) \rangle = 6Dt$ , где  $\langle R^2(t) \rangle$  — среднеквадратичное расстояние, проходимое броуновской частицей. В жидкости  $\langle R^2(t) \rangle > \tau \rangle = 6Dt (1 - 4Bt^{-1/2})$ , т. е. имеет место суперпозиция обычной классической диффузии и субдиффузии [8, 9].

### 2.3. Броуновские частицы

Динамика броуновской частицы в жидкости описывается уравнением Ланжевена

$$M\dot{\mathbf{V}} = -\gamma_s \mathbf{V} + \mathbf{f}, \quad (2.5)$$

где  $M$  — масса броуновской частицы,  $\mathbf{f}$  — некоторая случайная сила, действующая на частицу и обусловленная ее индивидуальными соударениями с молекулами несущей среды,  $\mathbf{V}$  — скорость центра масс броуновской частицы,  $\gamma_s = 6\pi\eta R$  — коэффициент сопротивления Стокса, соответствующий силе сопротивления, действующей на сферическую частицу в несжимаемой жидкости с коэффициентом вязкости  $\eta$ . Нетрудно убедиться, что АКФС броуновской частицы равна [1]

$$\chi_{VV}(t) = \langle \mathbf{V}^2(t) \rangle e^{-t/\tau_B} = (3kT/M)e^{-t/\tau_B}, \quad (2.6)$$

где время релаксации скорости частицы определяется силой сопротивления Стокса

$$\tau_B = M/\gamma_s = M/6\pi\eta R. \quad (2.7)$$

Подставляя функцию (2.6) в формулу (2.3) и интегрируя полученное выражение, приходим к формуле Эйнштейна–Стокса для коэффициента диффузии броуновской частицы

$$D = kT/(6\pi\eta R). \quad (2.8)$$

Соотношение (2.9) исторически является первым примером флуктуационно-диссипационной теоремы.

Несмотря на то, что формулы (2.2) и (2.6) выглядят практически одинаково, они описывают разные механизмы релаксации. Для молекул газа имеет место кинетический механизм, обусловленный индивидуальными соударениями молекул. Релаксация броуновской частицы связана с коллективными эффектами. Из-за того, что масса такой частицы много больше массы молекулы частица практически не чувствует индивидуального соударения с молекулой. С другой стороны, за время взаимодействия одной молекулы с броуновской частицей, которое порядка  $\tau_{0B} \sim 10^{-10}$  с, происходит много таких соударений ( $10^8 \div 10^{10}$ ), и большое число молекул одновременно воздействует на частицу. Таким образом, наряду с кинетическим механизмом релаксации существует и коллективный, связанный с коррелированным поведением большого числа молекул. Именно коррелированное состояние молекул системы означает появление в ней крупномасштабных флуктуаций. Следовательно, релаксация скорости броуновской частицы обусловлена ее взаимодействием с флуктуациями, образующимися в несущей среде, и их последующей эволюцией.

#### 2.4. Разреженные и умеренно плотные наногазовзвеси

Динамика разреженных наногазовзвесей описывается системой уравнений Больцмана. Можно показать [2, 3, 5], что такое описание возможно, лишь при выполнении следующих условий

$$\varepsilon_f = n_f r^3 \ll \ll 1, \quad \varepsilon_p = n_p R^3 \ll 1, \quad n_f R^3 = \varepsilon_f (R/r)^3 \ll 1, \quad (2.9)$$

где  $n_f$ ,  $n_p$  — числовые концентрации молекул и наночастиц газозвеси соответственно,  $r$  и  $R$  — радиусы молекул и наночастиц. В этом случае имеет место единственный механизм процессов переноса наночастиц — кинетический. Релаксация наночастиц связана с их парными соударениями с молекулами несущего газа и между собой. Причем вклад в коэффициенты переноса соударений наночастиц друг с другом не велик. Действительно, в этом случае вириальный параметр псевдогаза наночастиц должен быть таким, что  $\varepsilon_p \ll n_p/n_g$ , а это означает, что реальные концентрации частиц достаточно малы и их столкновения маловероятны. АКФС поэтому, как и для молекул разреженного газа имеет экспоненциальный вид

$$\chi_{VV}(t) = \frac{3kT}{M} \exp\left(-\frac{kT}{D}t\right) = \frac{3kT}{M} \exp\left(-\frac{t}{\tau_r}\right), \quad (2.10)$$

где  $M$  — масса молекулы, а коэффициент диффузии наночастицы снова определяется соотношением (2.3).

Соотношения (2.9) выполняются, когда размеры дисперсных частиц достаточно малы, если только несущий газ не слишком разреженный. Таким образом, описание наногазовзвесей посредством уравнений Больцмана применимо только для ультрадисперсных систем. С увеличением размеров наночастиц (или, когда несущий газ становится умеренно разреженным) необходимо использовать более общие кинетические уравнения, содержащие интегралы трехчастичных соударений [2, 3, 10]. Последние зависят от коррелированных с наночастицей последовательностей парных соударений молекул. В случае, когда концентрация частиц возрастает (но все еще остается достаточно малой), на процессы переноса начинают оказывать влияние и взаимодействия наночастиц между собой. Однако их прямыми взаимодействиями все еще можно пренебречь. Основной вклад дают взаимодействия частиц через среду. Это специфический «обменный» механизм взаимодействия наночастиц посредством обмена молекулой [3]. Таким образом, в разреженных (в смысле выполнения первых двух условий (2.9)) наногазовзвесах все процессы переноса имеют кинетическую природу и обусловлены индивидуальными соударениями наночастиц с молекулами несущего газа.

#### 2.5. Наносуспензии

Наночастицы по размерам занимают промежуточное место между молекулами и броуновскими частицам. Самые мелкие наночастицы всего в два-три раза больше молекул. Поэтому они чувствуют индивидуальные соударения с молекулами несущей среды, и кинетический механизм релаксации для таких частиц должен быть типичен. С другой стороны, крупные наночастицы по своим размерам близки к броуновским частицам, и их взаимодействие с микрофлуктуациями несущей среды также будет оказывать влияние на процессы переноса. В достаточно плотной несущей среде вокруг наночастицы образуется облако молекул, скорости которых скоррелированы с ее скоростью. Именно на этой микрофлуктуации и происходит основная релаксация скорости наночастицы. Таким образом, имеется, по крайней мере, два различных механизма релаксации наночастицы, характеризующиеся собственными временами релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . АКФС наночастицы поэтому может

быть представлена в виде

$$\chi_{\mathbf{v}\mathbf{v}}(t) = \frac{3kT}{m} [a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2)], \quad (2.11)$$

где параметры  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  зависят от соотношения размеров и масс наночастицы и молекулы несущей среды,  $a_1^+ a_2^- = 1$ . Именно такая структура автокорреляционная функция скорости наночастицы была установлена методом МД в работах [11, 12]. Позднее она была подтверждена в работе [13].

Вклад каждого механизма релаксации меняется с изменением отношения указанных размеров и масс, с увеличением размера наночастиц удельный вес первого слагаемого в (2.11) уменьшается, а второго растет. При уменьшении массы наночастиц время релаксации  $\tau_1$  приближается к времени свободного пробега наночастиц относительно молекул несущего газа. Напротив, с увеличением размера наночастиц и ее массы время  $\tau_2$  будет все ближе к времени релаксации броуновской частицы (2.7). Структура (2.11) характерна для АКФС даже достаточно малых наночастиц, так что образование вокруг наночастицы микрофлуктуаций и ее взаимодействие с ними является характерной чертой ее динамики.

Структура образующихся микрофлуктуаций плотности и импульса молекул несущей среды систематически изучена методом МД в наших работах [14, 15]. Возникающие вокруг наночастицы микрофлуктуации характеризуются, прежде всего, локальными изменениями концентрации молекул среды. На рис. 2.1 в качестве примера показана нормированная на среднюю концентрацию радиальная функция распределения молекул несущей среды  $g_2(r'/r, \theta, t)$  вблизи наночастицы для фиксированного момента времени  $t = 2\tau$  после начала движения наночастицы. Здесь и далее молекулы и наночастицы моделировались системой твердых упругих сфер различного радиуса и массы. Используются следующие обозначения:  $r'$  — кратчайшее расстояние между поверхностями частицы и молекулы,  $\theta$  — угол между прямой, соединяющей их центры, и направлением скорости наночастицы,  $\tau$  — среднее время свободного пробега молекул. В начальный момент, когда наночастица выводится из равновесия, функция  $g_2(r'/r, \theta, t)$  изотропна, затем она становится анизотропной. Первый максимум во фронтальной области (при  $\theta \leq 40^\circ$ ) возрастает на 30–50 % по сравнению с равновесным значением и в 3 ÷ 5 раз превышает среднее значение концентрации. За частицей образуется область сильного разрежения. Таким образом, процесс релаксации скорости наночастицы в жидкости и плотном газе сопровождается увеличением плотности в области, куда частица движется.

Наряду с флуктуациями плотности среды важнейшую роль играют локальные флуктуации ее импульса, поскольку эффективность релаксации скорости наночастицы связана именно с импульсом микрофлуктуации. Значения корреляций средней скорости среды и частицы во фронтальной зоне максимальны в области наибольших значений концентрации. Поле скорости несущей среды вблизи наночастицы перестраивается. На рис. 2.2 приведен его фрагмент. Стрелки указывают направления средних скоростей молекул среды и их величину. Скорость наночастицы направлена вправо, дугой изображена часть ее границы. Вблизи поверхности частицы видна вихревая структура. Она имеет тороидальную форму и расположена в плоскости, проходящей через центр частицы и перпендикулярной направлению ее скорости. Время формирования структуры для указанных параметров системы — около десяти времен свободного пробега молекул. Диаметр сформированного вихря порядка размера наночастицы. Средняя скорость молекул среды, находящихся ниже центра вихря, направлена в сторону движения частицы. Именно здесь скорость среды максимальна. Образовавшаяся микрофлуктуация «подталкивает» частицу, замедляя тем самым процесс релаксации. Именно этим обусловлено появление второго участка релаксации с характерным временем  $\tau_2$ .

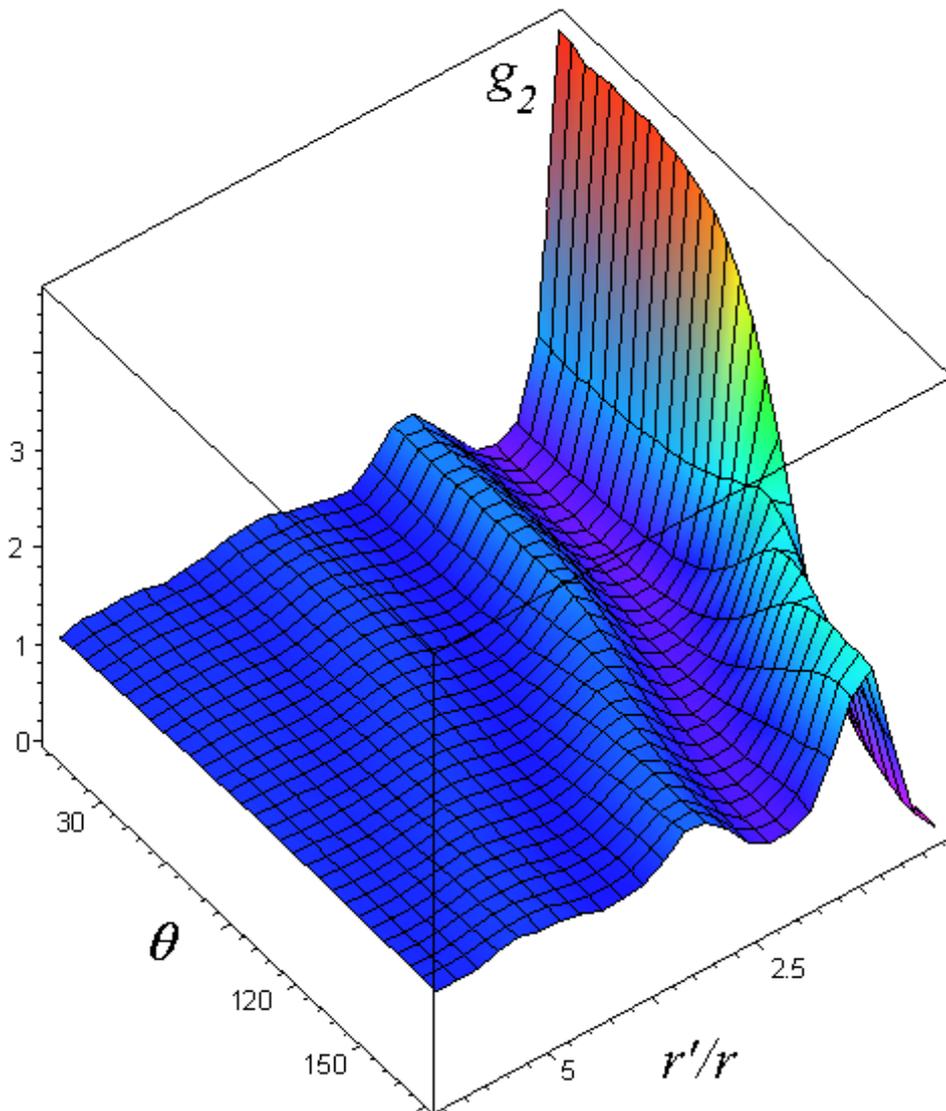


Рис. 2.1. Радиальная функция молекул несущей среды вблизи двигающейся наночастицы,  $M/m = 100$ ,  $R/r = 3$ ,  $\varepsilon_f = 0.088$

### 2.6. Сила, действующая на наночастицу

Сложный характер релаксации скорости наночастицы приводит к тому, что сила, действующая на нее со стороны несущей среды, оказывается нестационарной [16]. В качестве примера на рис. 2.3 приведены данные расчетов коэффициента сопротивления  $\mu(t) = \gamma(t)/6\pi\eta R$ , нормированного на коэффициент сопротивления Стокса, для наночастицы с радиусом  $R = 4r$  и массами  $M/m = 200$  (кривая 1), 100 (кривая 2), 50 (кривая 3) в жидкости. Метки соответствуют результатам моделирования, время измеряется в средних временах свободного пробега молекул. Релаксационная зона является достаточно протяженной и составляет около 30 времен свободного пробега молекул несущего газа. В начале этой зоны действующая на наночастицу сила сопротивления в 2 – 3 раза больше силы Стокса. С течением времени коэффициент сопротивления уменьшается и выходит на стационарное значение  $\mu_\infty$ , которое меньше  $\gamma_S$ . Значение  $\mu_\infty$  возрастает с увеличением массы наночастицы и для массивных частиц приближается к коэффициенту Стокса.

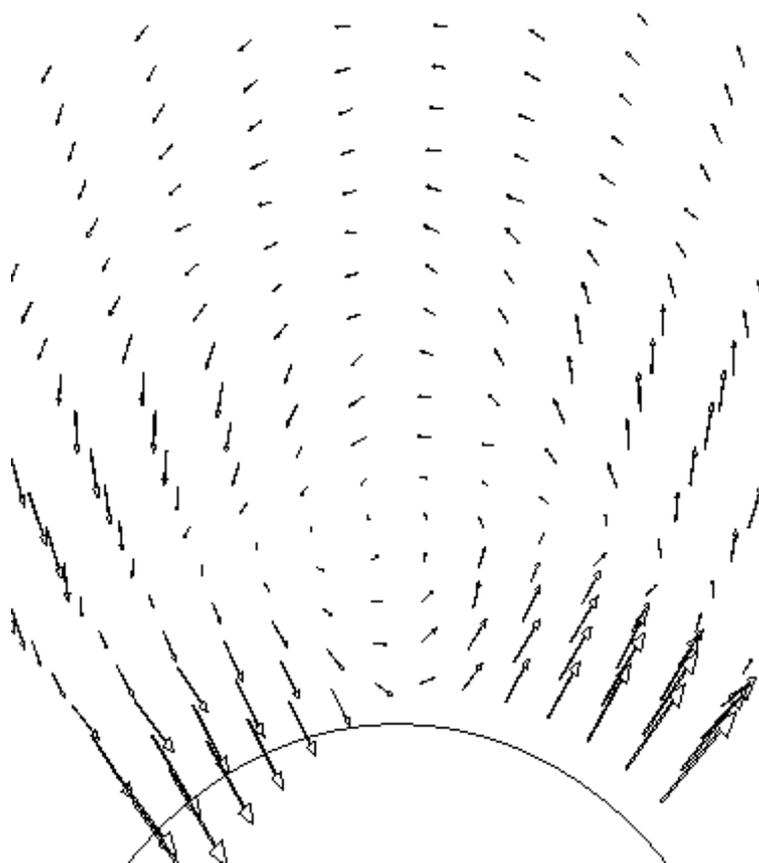


Рис. 2.2. Поле скорости несущей среды около движущейся наночастицы.  
 $M/m = 25$ ,  $R/r = 2$ ,  $\varepsilon_f = 0.088$

Релаксацию силы сопротивления удастся описать корреляцией, которая выглядит следующим образом

$$\tilde{\mu}(t) = \frac{M [a_1 \exp(-t/\tau_1)/\tau_1 + a_2 \exp(-t/\tau_2)/\tau_2]}{a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2)},$$

ее параметры аналогичны параметрам функции (2.11). Этой корреляции соответствуют кривые на рис. 2.3.

### 3. Диффузия наночастиц

Диффузия наночастиц в газах изучается достаточно давно и здесь сегодня достигнуто понимание. Развитая в работах [3, 17–20] кинетическая теория позволила систематически исследовать диффузию наночастиц, следствия этой теории были затем подтверждены экспериментально [21–23]. Основной вывод, полученный в данных работах, состоит в том, что свойства переноса достаточно малых наночастиц индивидуализированы, как и у молекул. В то же время законы переноса крупных наночастиц близки к соответствующим законам для броуновских частиц.

Диффузия наночастиц в жидкостях плохо изучена экспериментально. Это отчасти связано с распространенным мнением, что диффузии наночастиц в жидкостях описывается законом Эйнштейна–Стокса (2.8), которое нередко утверждается и сегодня. Тем не менее, немногие существующие экспериментальные данные указывают на то, что этот закон здесь

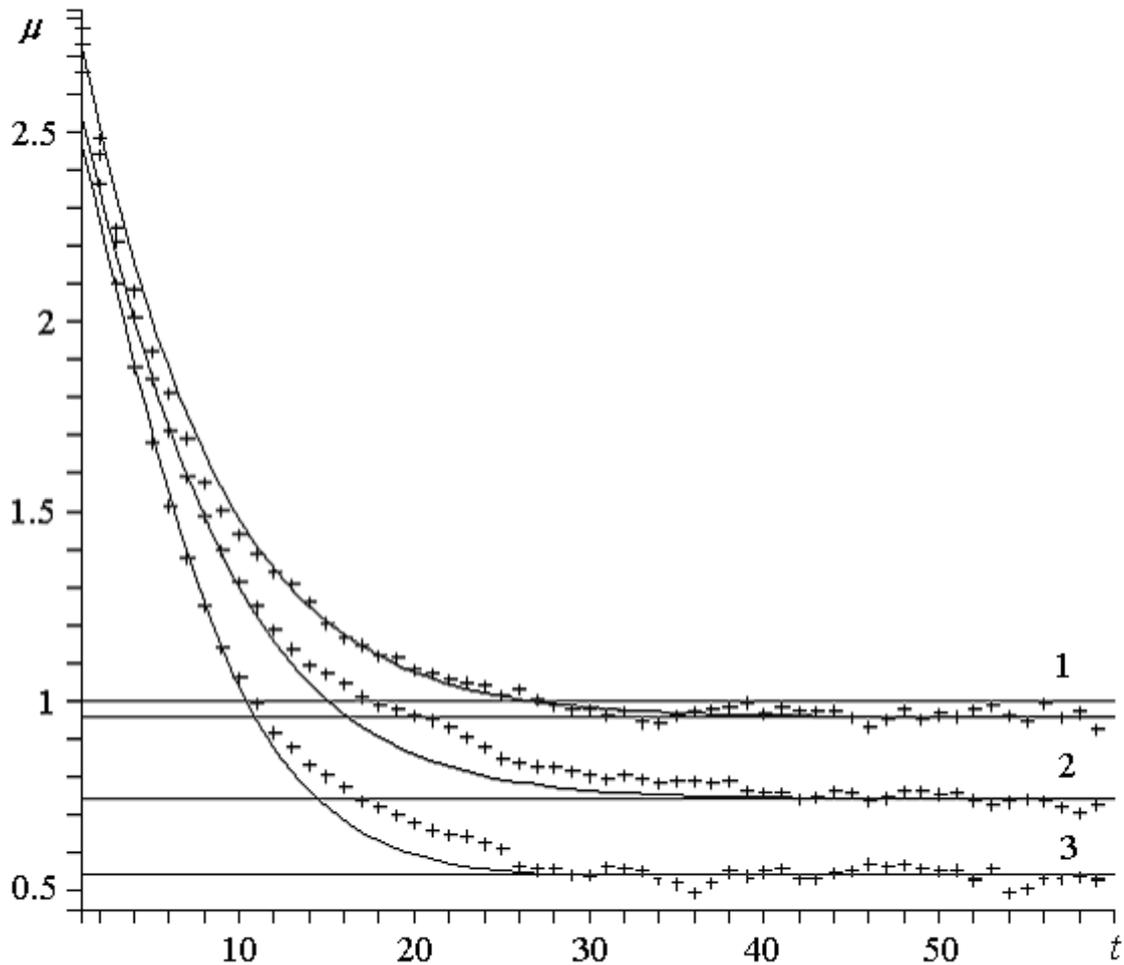


Рис. 2.3. Временная зависимость коэффициента силы сопротивления, действующей на наночастицу в жидкости

не выполняется [24–28]. Причину такого несоответствия пытаются объяснить необходимостью использования при описании действующей на наночастицу силы граничных условий скольжения [24, 25]. Это, конечно, недоразумение. Движение наночастиц в жидкости нельзя описывать гидродинамически вообще, поскольку в метрике несущей жидкости (сплошной среды) она является материальной точкой. Можно ли к точке поставить условие скольжения? На этом пути и не удалось получить внятного ответа относительно силы, действующей на наночастицу. Поэтому в работах [25, 28] экспериментальные данные предлагалось описывать корреляцией  $D = A/\eta^p$ , где параметры  $A$  и  $p$  необходимо подбирать для заданного радиуса частицы и температуры среды.

Предпринимались попытки установить адекватность закона Эйнштейна–Стокса (2.8) и методом МД [29–31], главный вывод который в результате можно сделать такой: этот закон в общем случае не описывает диффузию наночастиц.

Нами было проведено систематическое моделирование диффузии малых наночастиц с диаметром  $1 \div 2$  нанометра. Наночастицы и молекулы моделировались системой

твердых сфер различного диаметра. Отношение радиусов наночастицы и молекулы изменялось от 2 до 4, а масс — от 25 до 200. Плотность несущей среды описывалась параметром  $\alpha = (V - V_p)/V_0$  ( $V$  — объем ячейки,  $V_0 = Nr^3/8\sqrt{2}$  — объем плотной упаковки молекул,  $V_p = 4\pi R^3/3$  — объем броуновской частицы),  $\alpha$  варьировалась от 2 до 75. Коэффициент диффузии наночастицы определялся по формуле (2.3). Для верификации результатов было проведено моделирование диффузии фуллерена  $C_{60}$  в бензоле  $C_6H_6$  и молекул тетрахлорида углерода  $CCl_4$  в бензоле. Результаты сопоставлялись соответственно с экспериментальными данными [27] и [25].

Фуллерен имел радиус равный  $5 \cdot 10^{-8}$  см, а молекула бензола —  $3 \cdot 10^{-8}$  см, отношение масс фуллерена и молекулы бензола составляло 9.28. Коэффициент диффузии фуллерена рассчитывался по формуле (2.3). Объемная концентрация бензола задавалась таким образом, чтобы коэффициент самодиффузии молекул бензола совпадал с экспериментальным значением. Значение параметра плотности  $\alpha$  для бензола получилось равным 1.49.

Для коэффициента диффузии фуллерена было получено значение, равное  $0.94 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек. Экспериментально измеренное значение составляло  $0.91 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек при точности экспериментальных данных около 10%. В то же время закон Эйнштейна–Стокса (с граничными условиями прилипания) дает значение коэффициента диффузии фуллерена, равное  $0.67 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек, погрешность превышает 40%.

Отношение радиусов молекул  $CCl_4$  и  $C_6H_6$  равно 1.045, в то время как масса первой в 1.97 раза выше массы молекулы бензола. МД моделирование дало значение коэффициента диффузии равное  $2.03 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек, что также в пределах погрешности согласуется с экспериментальным значением, равным  $1.95 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек.

Результаты МД моделирования коэффициента диффузии наночастиц представлены на рис. 3.1, где приведена зависимость безразмерного коэффициента диффузии  $k_S = D/D_S$  ( $D_S$  определен с помощью закона Эйнштейна–Стокса (2.8)) от плотности несущей среды для наночастиц с разным радиусом. Полученные значения коэффициента диффузии  $D$  наночастицы значительно отличаются от значений  $D_S$ . С уменьшением отношения радиусов  $k_S$  увеличивается, что фиксировалось ранее и экспериментально [25]. Наконец стоит отметить, что масса частиц слабо влияла на их диффузию, в исследованном диапазоне параметров изменения  $k_S$  не превышают 8 %.

Таким образом, приведенные данные МД моделирования коэффициента диффузии наночастиц в жидкостях и плотных газах свидетельствуют о том, что закон Эйнштейна–Стокса не описывает диффузию наночастиц, использование при его выводе условий скольжения ситуацию не улучшает. Может ли обычная кинетическая теория описать данные МД моделирования? На рис. 3.2 приведены типичные зависимости от концентрации молекул несущей среды величины  $k_E = D/D_E$ , где  $D_E$  определялось по модифицированной теории Энскога [6]. Анализ приведенных данных показывает, что при высоких плотностях теория Энскога не дает удовлетворительного описания диффузии наночастиц. Однако с уменьшением плотности несущей среды точность предсказания коэффициента диффузии с использованием теории Энскога растет. Так, при  $\alpha = 75$ ,  $R/r = 4$ ,  $M/m = 100$  отношение  $k_E$  равно 1.05. В то же время формула Эйнштейна–Стокса дает для такой системы результат, примерно в 9 раз меньше реально наблюдаемого.

Итак, соотношение (2.8) в общем случае не описывает диффузию наночастиц в жидкости. Чтобы получить формулу, описывающую коэффициент диффузии, подставим соотношение (2.11) в (2.3). Выполняя интегрирование, получаем

$$D = \frac{kT}{M} \left( \frac{a_1}{\gamma_1} + \frac{a_2}{\gamma_2} \right), \quad \gamma_i = 1/\tau_i. \quad (3.1)$$

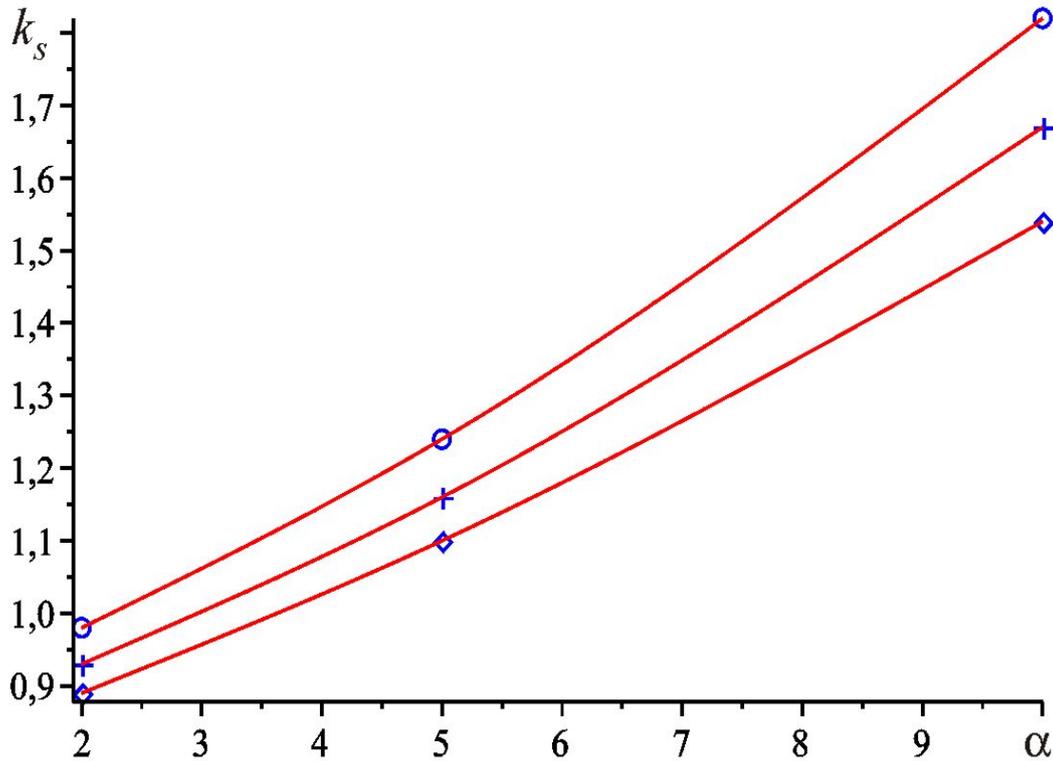


РИС. 3.1. Зависимость  $k_s$  от плотности среды для наночастиц различного радиуса,  $M/m = 100$ . Метки  $\circ$  соответствуют отношению радиусов  $R/r = 2$ , метки  $+$  —  $R/r = 3$ , метки  $\diamond$  —  $R/r = 4$ , линии — сплайн-аппроксимации результатов

#### 4. Вязкость наножидкостей

Эффективный коэффициент вязкости разреженных суспензий впервые был вычислен Эйнштейном [32], который учитывал влияние частиц на гидродинамическое поле скорости несущей жидкости и, как следствие, на тензор напряжений и коэффициент вязкости. Им было показано, что эффективный коэффициент вязкости суспензии

$$\eta = \eta_0 [1 + (5/2)\phi] \tag{4.1}$$

всегда больше коэффициента вязкости несущей жидкости  $\eta_0$ , здесь  $\phi$  — объемная концентрация дисперсных частиц. Последующие эксперименты показали, что формула (4.1) справедлива лишь при  $\phi \leq 10^{-3}$ .

Позднее предпринимались многочисленные попытки обобщить теорию Эйнштейна на случай более высоких объемных концентраций. Условно эти работы можно подразделить на три группы. Во-первых, существует цикл работ, в которых гидродинамическими методами определялись поправки к полям скоростей и давлений несущей жидкости, обусловленные взаимодействием дисперсных частиц [33]. С другой стороны, эффективный коэффициент вязкости суспензий выводится методами неравновесной статистической механики [34]. Наконец к третьей группе относятся работы, в которых поля скоростей и

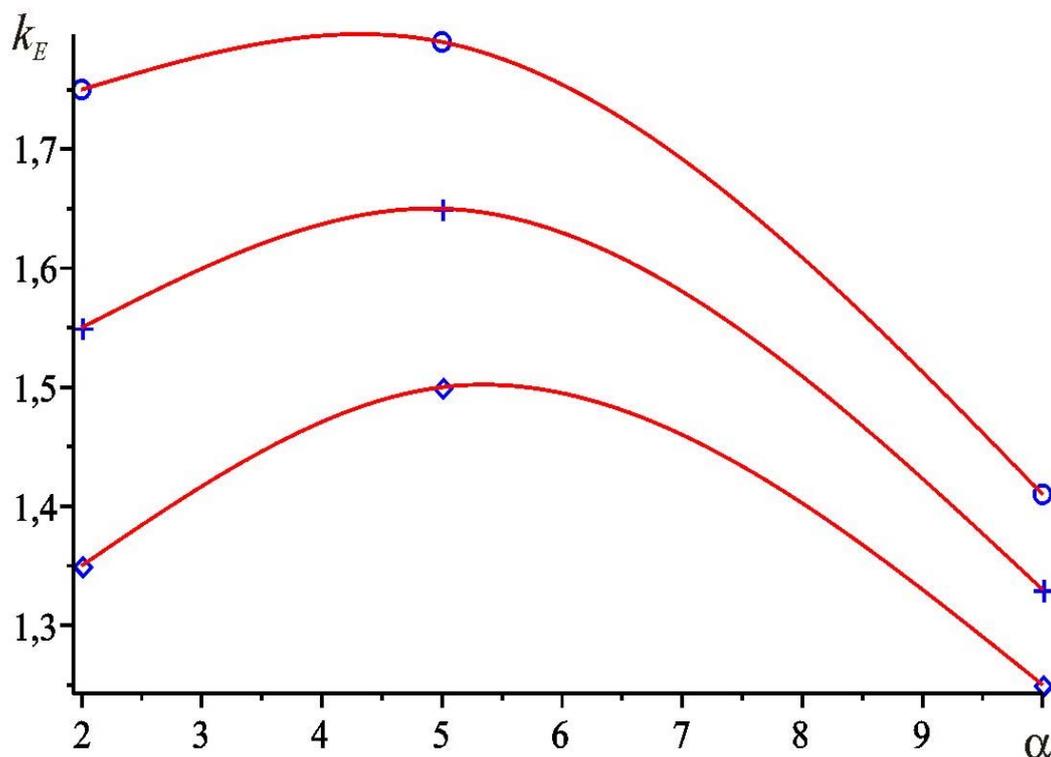


Рис. 3.2. Зависимость  $k_E$  от плотности среды для наночастиц различного радиуса,  $M/m = 100$ . Метки  $\diamond$  соответствуют отношению радиусов  $R/r = 2$ , метки  $+$  —  $R/r = 3$ , метки  $\circ$  —  $R/r = 4$ , линии — сплайн-аппроксимации результатов

давлений моделируются некоторыми стохастическими законами [35, 36]. Во всех перечисленных теориях получаются соотношения вида

$$\eta = \eta_0 (1 + 2.5\phi + k\phi^2). \quad (4.2)$$

Коэффициент  $k$ , полученный в этих работах, лежит в диапазоне от  $k = 5.9$  до  $k = 7.6$ . Сравнение с экспериментальными данными говорит о том, что для крупнодисперсных суспензий область применимости формулы (4.2) достигает  $\phi \sim 0.3$ . Предпринимались попытки построить и более общие соотношения. Так, в работе [37] получена корреляция

$$\eta(\phi) = \eta_0 g_2 \left( \frac{1 + 1.44\phi^2 g_2^2}{1 - 0.1241\phi + 10.46\phi^2} \right), \quad (4.3)$$

которая, по утверждению авторов, применима и для описания наносуспензий и справедлива до концентраций  $\phi \sim 0.5$ , ( $g_2$  — парная функция распределения). Несмотря на то, что вязкость наножидкостей является чрезвычайно важным фактором происходящих в них процессов переноса, соответствующих экспериментальных данных получено немного и они достаточно противоречивы. Так, в работе [38] измерялась вязкость монодисперсных суспензий циклогексан- $SiO_2$  с диаметром частиц 28, 46 и 76 нм. В то же время данные работы [39], полученные для суспензии этиленгликоль —  $CuO$  со средним диаметром частиц 12 нм, с этими аппроксимациями не согласуются. Зависимости эффективного коэффициента вязкости двух наножидкостей: этиленгликоль —  $Al_2O_3$  и вода —  $Al_2O_3$  от объемной концентрации получены в [40] для частиц с размером около 28 нм. Полученные результаты, однако, столь

различны, что не описываются никакой корреляцией, и авторы отмечают, что измеренные значения существенно зависят, по-видимому, не только от концентрации, но и от дисперсности суспензии. Последнее перекликается с результатами, полученными для разреженных наногазовзвесей с помощью кинетической теории, в которых коэффициент вязкости наногазовзвеси существенно зависел от соотношения размеров и масс молекул несущей жидкости и наночастиц [19]. Эти выводы перекликаются с данными [41], где изучалась зависимость коэффициента вязкости наножидкости от объемной концентрации наночастиц разного радиуса. Было установлено, что влияние частиц увеличивается с уменьшением их размера. Так, увеличение вязкости для объемной доли  $\phi = 2\%$  составляет примерно  $12\%$  при  $R = 18$  нм и примерно  $100\%$  при  $R = 7.5$  нм.

Противоречивость экспериментальных данных обусловлена естественными трудностями проведения опытов: не удается создать монодисперсную наножидкость, практически не контролируется распределение частиц по размерам. Кроме того, с ростом концентрации частиц наножидкость может менять реологию (см., например, [39]). В работе [42] было выполнено МД моделирование коэффициента вязкости наносуспензии. Было установлено, что при фиксированной объемной концентрации наночастиц и их размере вязкость наножидкости тем больше, чем больше масса наночастиц (рис. 4.1). Штриховой линией на рисунке показана аппроксимация (4.3). Согласование данных МД моделирования с этой формулой для одного из отношений масс носит случайный характер. Принципиальным фактом является то, что теория Эйнштейна не описывает поведение эффективной вязкости наносуспензий даже при малых концентрациях наночастиц.

Данные, приведенные на рис. 4.2, позволяют понять характер зависимости коэффициента эффективной вязкости от размера наночастиц. При низких концентрациях наночастиц коэффициент вязкости слабо зависит от размера частиц. Однако с ростом объемной концентрации коэффициент вязкости наносуспензий с более мелкими частицами оказывается существенно выше, чем у наносуспензий с крупными частицами. Так, например, коэффициенты вязкости наносуспензий с  $R/r = 2$  и  $4$  при двухпроцентной объемной концентрации частиц различаются почти на сорок процентов

Зависимость коэффициента вязкости от объемной концентрации наночастиц описывается квадратичной функцией вида

$$\eta = \eta_0 [1 + k_1(R, M)\phi + k_2(R, M)\phi^2] \quad (4.4)$$

если только эти концентрации не слишком велики. Коэффициенты этой корреляции являются функциями и размеров наночастиц, и их масс. Таким образом, важным критерием, определяющим рост эффективного коэффициента вязкости наносуспензии, является массовая плотность материала наночастиц  $\rho_p$ . По крайней мере, для не слишком больших частиц эта зависимость линейная и описывается корреляцией [42]

$$\eta(\phi) = \eta_0 [a(\phi) + b(\phi)\tilde{\rho}], \quad (4.5)$$

$$a(\phi) = 1 + 1.25\phi + 2.1\phi^2, b(\phi) = 0.32\phi + 7.2\phi^2,$$

где  $\tilde{\rho} = \rho_p/\rho$ ,  $\rho$  — плотность молекулы. В отличие от (4.4), корреляция (4.5) является зависимостью только от объемной доли наночастиц и массовой плотности их материала. Поэтому она может быть использована для предсказания вязкости наножидкостей с частицами разного размера (конечно, не следует забывать, что она получена лишь для малых наночастиц). В качестве примера на рис. 4.3 приведено сопоставление экспериментальных данных [38] (здесь  $\tilde{\rho} = 1.85$ ) и [43] ( $\tilde{\rho} = 0.77$ ) с корреляцией (4.5). Согласование данных экспериментов и МД-моделирования вполне удовлетворительное.

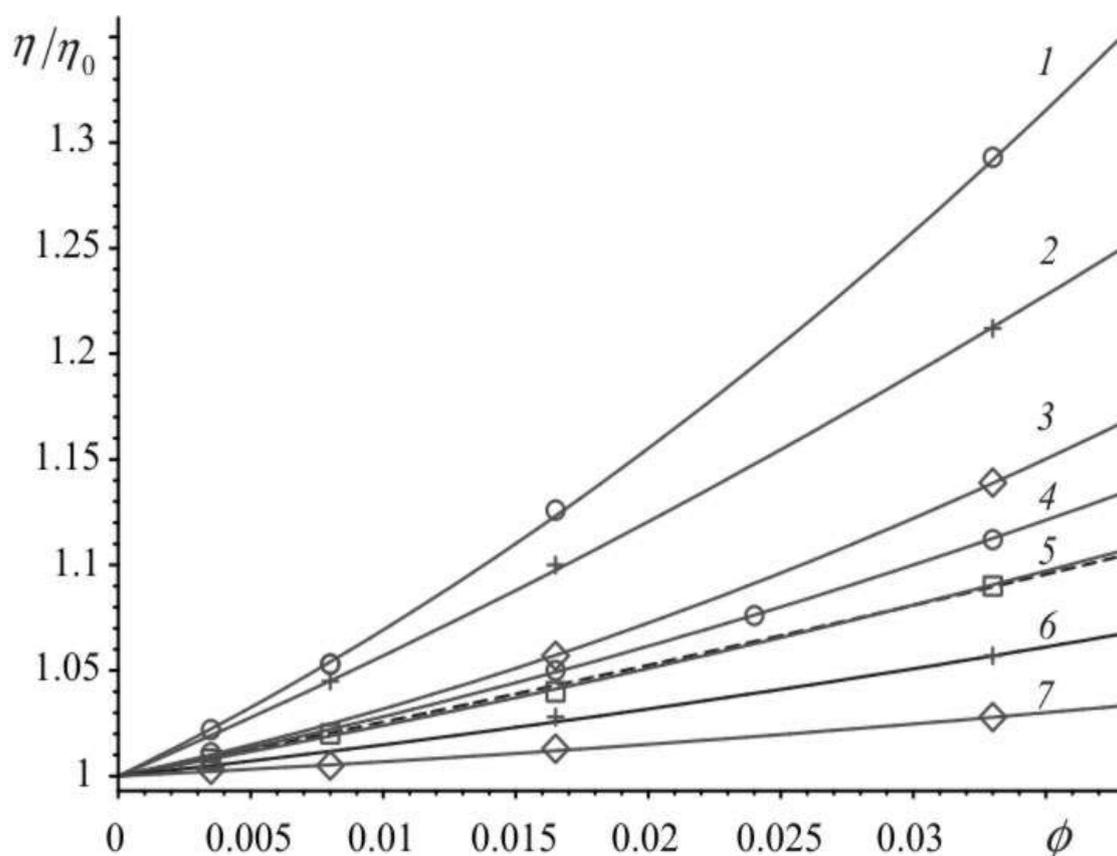


Рис. 4.1. Зависимость нормированного коэффициента вязкости наносуспензии от объемной концентрации частиц при различных отношениях масс частицы и молекулы,  $R/r = 3$ . Кривые 1÷7 соответствуют  $M/m = 500, 300, 150, 100, 50, 10, 0.5$

## 5. Теплопроводность наножидкостей

Интерес к изучению теплопроводности наножидкостей проявился около двух десятков лет назад и был вызван необходимостью существенно повысить теплопроводность жидкостей в микроканалах, использовавшихся для охлаждения рабочих элементов плат компьютеров, различных тепловых микроэлементов, других МЭМС (микроэлектромеханических систем). Ожидалось, что присадка имеющих высокую теплопроводность металлических частиц должна увеличивать теплопроводность охладителя. В то же время было ясно, что добавление сравнительно крупных, с характерными размерами порядка микрон, металлических частиц невозможно из-за их седиментации и эррозионности. С другой стороны, миниатюризация и использование наножидкостей облегчает задачи теплоотвода и передачи тепла. В микросистемах растет отношение площади поверхности охладителя к объему системы, наночастицы не создают пробок в течениях, использование наножидкостей позволяет отводить тепло при комнатных температурах охладителя, в отличие от традиционных низкотемпературных охладителей.

Первые попытки экспериментального изучения переноса тепла в наножидкостях, предпринятые в работах [40, 44, 45], продемонстрировали, что теплопроводность суспензий ультрадисперсных оксидов алюминия, кремния и титана в воде при объемной концентрации порядка нескольких процентов превышает теплопроводность чистой жидкости на десятки процентов. Эти и последующие экспериментальные данные пытались сопоставлять прежде

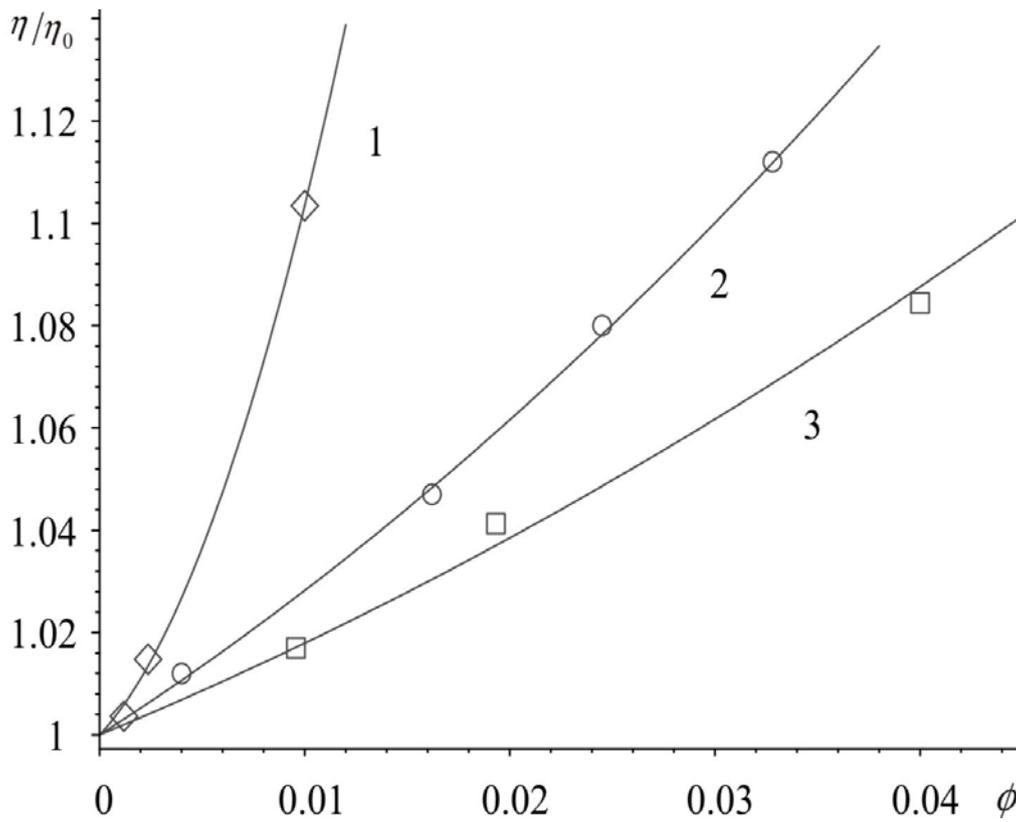


Рис. 4.2. Зависимость нормированного коэффициента вязкости наносuspензии от объёмной концентрации частиц при различных отношениях радиусов частицы и молекулы. Кривые 1 ÷ 3 соответствуют  $R/r = 2, 3, 4$

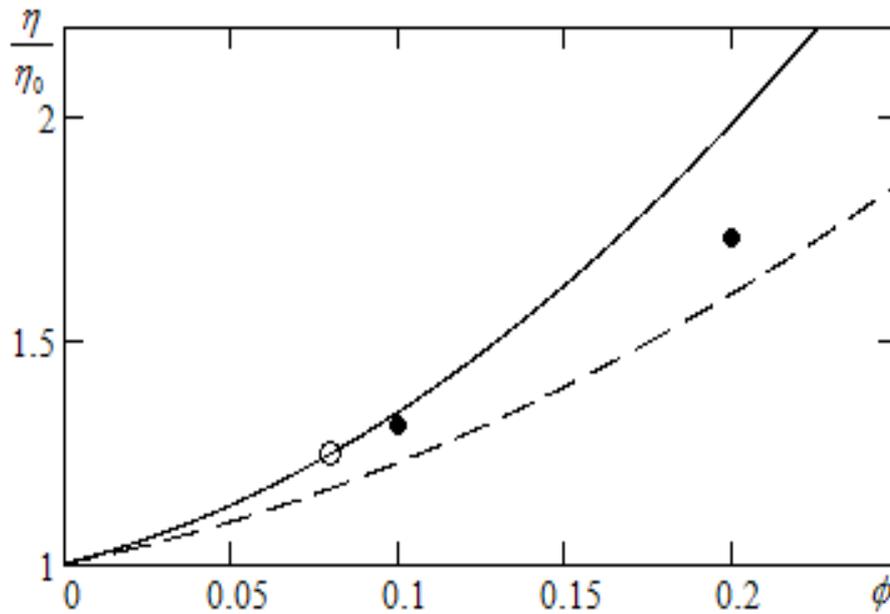


Рис. 4.3. Сопоставление экспериментальных данных [38] (●) и [44] (○) с корреляцией (4.5). Сплошная и штриховая линии соответствуют (4.5) с  $\tilde{r} = 1.85$  и  $\tilde{r} = 0.77$

всего с теоретическими моделями, построенными для описания теплопроводности крупнодисперсных суспензий. Первая такая модель была создана Максвеллом [46], который получил соотношение между коэффициентами теплопроводности суспензии  $\lambda$  и несущей жидкости  $\lambda_0$

$$\lambda = \lambda_0 \left[ 1 + \frac{3(1 - \varpi)\phi}{1 + 2\varpi - \phi(1 - \varpi)} \right], \quad (5.1)$$

где  $\varpi = \lambda_0/\lambda_p$ ,  $\lambda_p$  – коэффициент теплопроводности материала частиц. Формула (5.1) получена для невзаимодействующих друг с другом сферических частиц. Позднее она была обобщена Гамильтоном и Кроссером [47] на случай несферических частиц. Образование цепочек из частиц учитывает теория Хашина–Штрикмана [48], результатом которой является следующее неравенство для эффективного коэффициента теплопроводности

$$\lambda_0 \left( 1 + \frac{3(1 - \varpi)\phi}{1 + 2\varpi - \phi(1 - \varpi)} \right) \leq \lambda \leq \lambda_p \left( 1 - \frac{3(1 - \phi)(\lambda_p - \lambda_0)}{3\lambda_p - \phi(\lambda_p - \lambda_0)} \right), \quad (5.2)$$

нижняя граница здесь соответствует формуле Максвелла (5.1). Применимы ли полученные соотношения для описания теплопроводности наножидкости? Авторы недавнего обзора [49] полагают, что большинство полученных данных укладываются в диапазон (5.2). Экспериментальные данные, однако, чрезвычайно противоречивы. Некоторые из них вполне удовлетворительно описываются неравенством (5.2) [50–52]. Результаты измерения теплопроводности наножидкостей с частицами золота не описываются даже этой достаточно грубой корреляцией. Рост теплопроводности в этом случае составляет несколько процентов даже при очень малой (около 0.1%) объемной концентрации частиц [49]. Экспериментальные данные показывают, что в отличие от (5.1), (5.2), эффективная теплопроводность зависит от размера и материала наночастиц [39, 44, 53, 54].

Первым достоверным МД моделированием коэффициента теплопроводности наножидкости явилась заметка [55]. Было установлено, что, как и в случае вязкости, теплопроводность наножидкости при фиксированном размере частиц и концентрации  $\phi$  увеличивается с ростом их массы. Типичная зависимость безразмерного коэффициента теплопроводности  $\lambda/\lambda_0$ , где  $\lambda_0$  – теплопроводность несущей жидкости, представлена на рис. 5.1. Здесь каждая кривая и соответствующие метки на рисунке построены при постоянном радиусе, поэтому зависимость от массы может быть сведена к зависимости от плотности материала наночастиц  $\rho_p$ . В отличие от коэффициента вязкости, который линейно зависит от отношения  $\rho_p/\rho$ , теплопроводность определяется соотношением  $(\lambda - \lambda_0)/\lambda_0 \sim (\rho_p/\rho)^2$ . Таким образом, высокие значения  $\lambda$ , которые наблюдались экспериментально при  $\phi \leq 1\%$ , могут быть связаны именно с высокой массовой плотностью, в частности у золотых наночастиц [54].

От объемной доли наночастиц  $\phi$  коэффициент теплопроводности зависит более сложным образом. При  $\phi \leq 1\%$  он растет практически пропорционально увеличению объемной доли [55], однако, далее темп роста замедляется (рис. 5.2). Такое поведение наблюдалось и в экспериментах, правда для существенно более крупнодисперсных наногазовзвесей (диаметр частиц в экспериментах составлял несколько десятков нанометров).

## 6. Заключение

Широкое применение наножидкостей в различных приложениях требует построения теории процессов переноса таких сред. Обзор состояния исследований в данном предметном поле, сделанный в статье, указывает на возможные пути оптимизации этого процесса.

Характерной особенностью диффузии наночастиц в плотных газах и жидкостях является наличие двух стадий релаксации их скорости. Существует несколько возможностей,

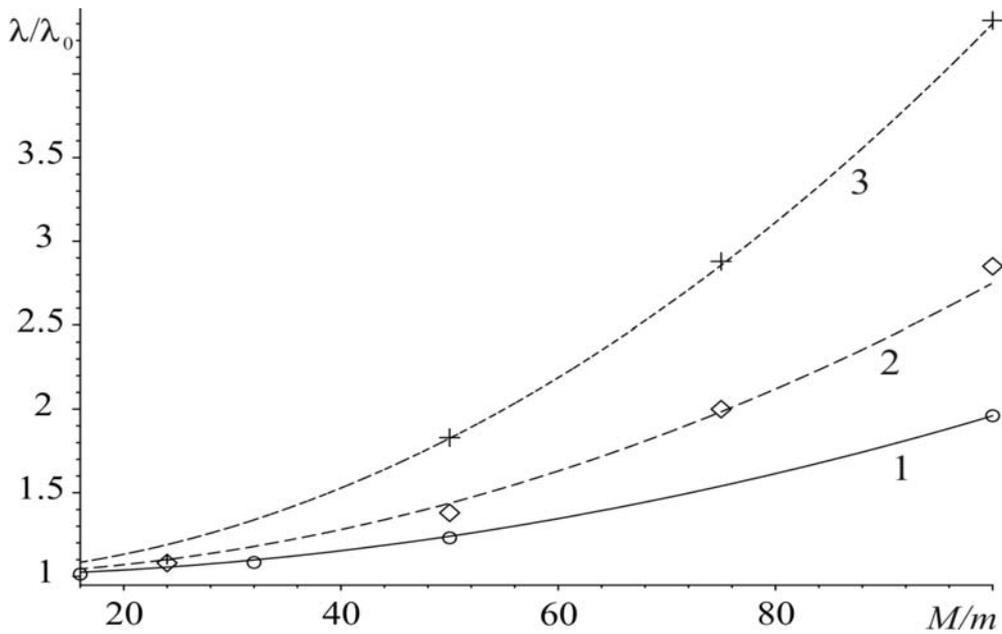


Рис. 5.1. Зависимость относительного коэффициента теплопроводности от массы наночастиц при разных объемных концентрациях:  $\phi = 0.12\%$  (метки  $\circ$ ),  $\phi = 0.24\%$  (метки  $\diamond$ ),  $\phi = 0.48\%$  (метки  $+$ ). Кривые 1÷3 соответствуют параболическим аппроксимациям результатов.  $\varepsilon_f = 0.088$ ,  $R/r = 3$

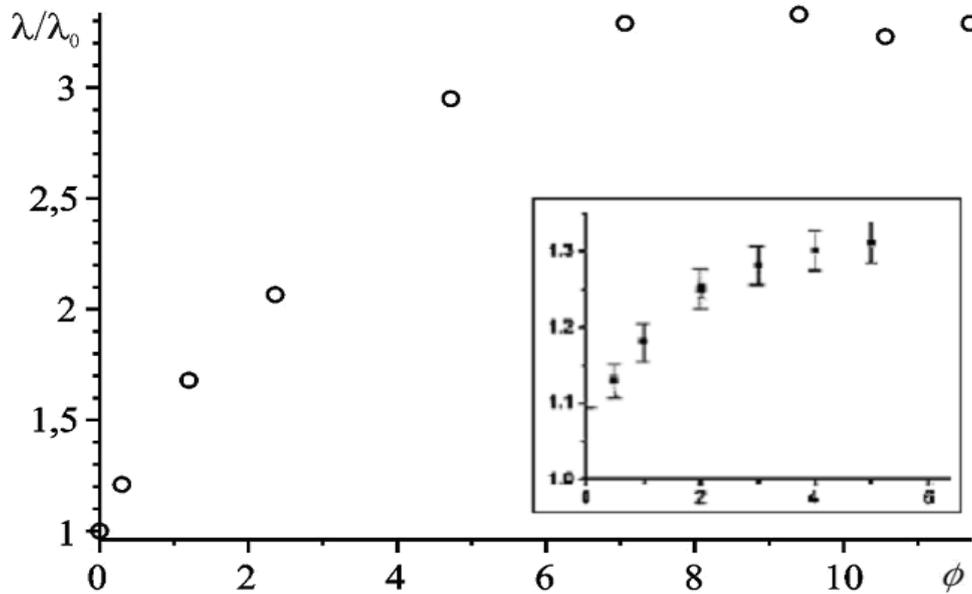


Рис. 5.2. Зависимости относительного коэффициента теплопроводности от объемной доли наночастиц. На врезке показаны результаты экспериментальной работы [50]

используя методы неравновесной статистической механики, построить теорию, которая приводит к автокорреляционной функции скорости (2.7) наночастиц. Однако при интерпретации экспериментальных данных следует с большой осторожностью относиться к использованию формулы Эйнштейна–Стокса (2.8) или ее аналогов с учетом эффектов скольжения, несферичности и т.д. В общем случае эта формула не описывает диффузию наночастиц. Времена релаксации  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ , определяющие поведение автокорреляционной функции скорости (2.7), могут различаться достаточно сильно. Это может быть причиной ситуации, когда механизм диффузии наночастиц в нанопористых средах и наноканалах будет существенно отличаться от описанного в статье механизма диффузии в открытых системах. Если характерный размер поры или канала будет соответствовать времени  $\tau_1$ , второй участок релаксации не будет проявляться. Это связано с разрушением на ограничивающих течение жидкости поверхностях микрофлуктуаций, создаваемых наночастицей. Следовательно, релаксация частицы будет обусловлена ее индивидуальными взаимодействиями с молекулами жидкости или газа.

Процессы переноса импульса и тепла в наножидкостях, подобно диффузии наночастиц, не описываются классическими формулами Эйнштейна и Максвелла даже при малых объемных концентрациях наночастиц. Массовая концентрация наночастиц становится важным фактором, влияющим на коэффициенты вязкости и теплопроводности. Добавка наночастиц в жидкость будет приводить к увеличению этих коэффициентов. С одной стороны это вызвано большим упорядочиванием молекул вблизи поверхности наночастицы, с другой — замедлением релаксации корреляционных функций потоков импульса и тепла при движении массивных наночастиц. Отметим, что кинетическая теория разреженных наногазовзвесей [19] предсказывает, что их вязкость при добавлении наночастиц может как увеличиваться, так и уменьшаться.

Анализируя экспериментальные данные по измерению коэффициентов переноса наножидкостей, следует уделять повышенное внимание определению размеров наночастиц и их характеристик. Конечно, на практике не удастся создать монодисперсную наножидкость. Само по себе это не очень большая проблема. Однако для правильной интерпретации данных необходима информация о распределении наночастиц по размерам. Следует также иметь в виду, что использование различного рода поверхностно активных веществ, препятствующих коагуляции наночастиц, существенно меняет их характеристики.

Метод молекулярной динамики становится сегодня одним из важнейших инструментов для изучения свойств переноса наножидкостей. Его основным достоинством является возможность контролировать параметры наножидкости и изменять их независимо и в достаточно широких пределах. Вместе с тем принципиальным вопросом применения этого метода является выбор используемого для моделирования потенциала взаимодействия молекул несущей среды с наночастицами. Для моделирования свойств переноса наночастиц в литературе использовались главным образом три потенциала: Леннард-Джонса (Л-Д), Кихары и Вика–Чендлера–Андерсена [31]. Основной проблемой при моделировании взаимодействия наночастица-молекула с помощью указанных потенциалов является выбор их констант. Эти потенциалы создавались для описания межмолекулярных взаимодействий и известные константы применимы именно и только для этой цели. Совершенно не ясно, какими они должны быть при описании взаимодействия молекула-частица. По этой причине данные потенциалы позволяют получить лишь некоторые качественные характеристики наножидкостей.

В серии статей группы, которую представляют авторы (см. литературу) использовался потенциал твердых сфер. Он дает в целом правильную качественную картину взаимодействия и позволяет получить значения коэффициентов переноса, однако все-таки

является весьма модельным. Так, с его помощью не удастся предсказать правильную зависимость коэффициентов переноса от температуры. Для этой цели необходимо использовать более реалистичный потенциал.

Вместе с тем Рудяком В.Я. и Краснолукиным С.Л. для описания взаимодействия наночастиц с молекулами несущей среды был разработан специальный потенциал [3], параметры которого определяются по параметрам потенциала Л-Д взаимодействия молекул с атомами (молекулами) наночастицы. Позднее на его основе была разработана кинетическая теория разреженных наногазовзвесей, упоминавшаяся в данной статье. Кажется вполне естественным использовать этот потенциал и в МД моделировании.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 10-01-00074) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» Минобрнауки РФ (контракт П230).

## Литература

- [1] Рудяк В.Я. Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных сред. Т. 2. Гидромеханика // Изд. НГАСУ, Новосибирск, 2005, 468 с.
- [2] Rudyak V.Ya. The kinetic equations of rarefied gas suspensions // Proc. of 21st Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics, 271–278, Toulouse, 1999.
- [3] Рудяк В.Я. Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных сред. Т. 1. Кинетическая теория // Изд. НГАСУ, Новосибирск, 2004, 320 с.
- [4] Рудяк В.Я., Белкин А.А., Иванов Д.А., Егоров В.В. Моделирование процессов переноса на основе метода молекулярной динамики. Коэффициент самодиффузии // ТВТ. – 2008. Т. 46, № 1. С. 35–44.
- [5] Чепмен С., Каулинг Е. Математическая теория неоднородных газов // Изд-во иностр. лит., М., 1960. 511 с.
- [6] Рудяк В.Я. Статистическая теория диссипативных процессов в газах и жидкостях // Изд. Наука, Новосибирск, 1987, 272 с.
- [7] Alder B.J., Wainwright T.E. Decay of the velocity autocorrelation function // Phys. Rev. A, 1970, 1, 18–21.
- [8] Рудяк В.Я., Белкин А.А., Иванов Д.А., Егоров В.В. О неклассической диффузии молекул жидкостей и плотных газов // ДАН, 2007, 412(4), 490–493.
- [9] Rudyak V.Ya., Belkin A.A. Nonclassical Properties of Molecular Diffusion in Liquids and Dense Gases // Defect and Diffusion Forum, 2008, 273–276, 560–565.
- [10] Rudyak V.Ya. Kinetic theory of nanoparticles transport and relaxation processes in gases and liquids // Proc. of 21st Int. Symp. on Rarefied Gas Dynamics, 39–46, S.–Peterburg, 2007.
- [11] Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А. Автокорреляционная функция скорости наночастицы в молекулярной системе твердых сфер // Письма в ЖТФ, 2000, 26(13), 29–36.
- [12] Рудяк В.Я., Харламов Г.В., Белкин А.А. Диффузия наночастиц и макромолекул в плотных газах и жидкостях // Теплофизика высоких температур, 2001, 31(2), 283–291.
- [13] Ould-Kaddour F., Levesque D. Diffusion of nanoparticles in dense fluids. J. Chem. Phys., 2007, 127, 154514.
- [14] Рудяк В.Я., Белкин А.А. Диффузия наночастицы и коллективные взаимодействия с конденсированной несущей средой // Письма в ЖТФ, 2003, 29(13), 71–77.
- [15] Рудяк В.Я., Белкин А.А., Краснолуцкий С.Л. К статистической теории процессов переноса наночастиц в газах и жидкостях // Теплофизика и Аэромеханика, 2005, 4, 525–543.
- [16] Рудяк В.Я., Белкин А.А., Томилина Е.А. Сила, действующая на наночастицу в жидкости // Письма в ЖТФ, 2008, 34(2), 69–74.
- [17] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. Кинетическое описание диффузии наночастиц в разреженном газе // ДАН, 2001, 381(5), 623–626.
- [18] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. Диффузия наночастиц в разреженном газе // ЖТФ, 2002, 72(7), 13–20.
- [19] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л. О вязкости разреженных газозвесей с наночастицами // ДАН, 2003, 392(4), 624–627.
- [20] Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л., Иващенко Е.Н. О влиянии физических свойств материала наночастиц на их диффузию в разреженных газах // Инженерно-физический журнал, 2008, 81(3), 76–81.
- [21] Рудяк В.Я. и др. О методах измерения коэффициента диффузии и размеров наночастиц в разреженном газе // ДАН, 2002, 386(5), 624–627.

- [22] Рудяк В.Я., Дубцов С.Н., Бакланов А.М. О зависимости коэффициента диффузии наночастиц от температуры // Письма в ЖТФ, 2008, 34(12), 48–54.
- [23] Rudyak V.Ya., Dubtsov S.N., Baklanov A.M. Measurements of the temperature depend-ent diffusion coefficient of nanoparticles in the range of 295–600 K at atmospheric pressure // *J. Aerosol Science*, 2009, 40(10), 833–843.
- [24] Wuelfing W.P., Templeton A.C., Hicks J.F., Murray R.W. Taylor Dispersion Measure-ments of Monolayer Protected Clusters: A Physicochemical Determination of Nanoparticle Size // *Anal. Chem.*, 1999, 71, 4069–4074.
- [25] Evans D.F., Tominaga T., Davis H.T. Tracer diffusion in polyatomic liquids // *J. Chem. Phys.*, 1981, 74, 1298–1306.
- [26] Kowert R.W., Jones J.B., Zahm J.A., Turner R.M. Size-dependent diffusion in cycloal-kanes // *Mol. Phys.*, 2004, 102, 1489–1497.
- [27] Haselmeyer R., Holz M., Kappes M.M., Michel R.H. Translational Diffusion in C60 and C70 Fullerene Solutions // *Ber. Bunsenger Phys. Chem.*, 1994, 98, 878–881.
- [28] Kato T., Kikuchi K., Achiba Y. J. Measurement of the Self-Diffusion Coefficient of C60 in Benzene-D6 Using <sup>13</sup>C Pulsed-Gradient Spin Echo // *Phys.Chem.*, 1993, 97, 10251–10253.
- [29] Ould-Caddour F., Levesque D. Molecular-dynamics investigation of tracer diffusion in a simple liquid: Test of the Stokes-Einstein law // *Phys. Rev. E*, 2000, 63, 011205.
- [30] Nuevo M. J., Morales J.J., Heyes D.M. Hydrodynamic behaviour of a solute particle by molecular dynamics // *Mol. Phys.*, 1997, 91, 769–774.
- [31] Weeks J.D., Chandler D., Andersen H.C. Role of Repulsive Forces in Determining the Equilibrium Structure of Simple Liquids // *J. Chem. Phys.*, 1971, 54, 5237–5247.
- [32] Einstein A. A new determination of molecular dimensions // *Ann. Phys.*, 1906, 19, 289.
- [33] Batchelor G.K. Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction // *J. Fluid Mech.*, 1976, 74, 1–29.
- [34] Bedeaux D., Kapral R., Mazur P. The effective shear viscosity of a uniform suspension of spheres // *Physica A*, 1977, 88(1), 88–121.
- [35] Nagatani T. Statistical theory of effective viscosity in a random suspension // *J. Phys. Soc. Japan*, 1979, 47(1), 320–326.
- [36] Felderhof B.U. The effect of Brownian motion on the transport properties of a suspen-sion of spherical particles // *Physica A*, 1983, 118, 69–78.
- [37] Verberg R., De Schepper I.M., Cohen E.G.D. Viscosity of colloidal suspensions // *Phys. Rev. E*, 1997, 55, 3143–3158.
- [38] Van der Werff J.C., De Kruif C.B., Blom C., Mellema J. Linear viscoelastic behaviour of dense hard-sphere dispersions // *Phys. Rev. A*, 1989, 39, 795–807.
- [39] Kwak K., Kim C. Viscosity and thermal conductivity of copper oxide nanofluids dis-persed in ethylene glycol // *Korea-Australia Rheology J.*, 2005, 17(2), 35–40.
- [40] Wang X., Xu X., Choi S.U.S. Thermal conductivity of nanoparticle–fluid mixture // *J. Thermophys. Heat Trans.*, 1999, 13(4), 474–480.
- [41] Christianson R., Townsend J. INPBE result and analyses // *Proc. of Int. Nanofluid Prop-erties Benchmark Exercise Workshop*, 2009, LA.
- [42] Рудяк В.Я., Белкин А.А., Егоров В.В. Об эффективной вязкости наносуспензий // *ЖТФ*, 2009, 79(8), 18–25.
- [43] Papir Y.S., Krieger I.M. Rheological studies of dispersions of uniform colloidal spheres // *J. Colloid Interface Sci.*, 1970, 34, 126–130.
- [44] Masuda H., Ebata A., Teramae K., Hishinuma N. Alteration of thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersing ultra-fine particles (dispersions of-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub> ultra-fine particles) // *Netsu Bussei*, 1993, 4, 227–239.
- [45] Eastman J.A., Choi S.U.S., Li S., Thompson L.J., Lee S. Enhanced thermal conductivity through the development of nanofluids // *Materials Research Society. Fall Meeting, Boston*, 1998, 3–11.
- [46] Maxwell J.C. A treatise on electricity and magnetism. 2nd ed. // *Clarendon Press, Oxford*, 1881, 1, 435.
- [47] Hamilton R.L., Crosser O.K. Thermal conductivity of heterogeneous two-component // *I&EC Fund.*, 1962, 1, 187–191.
- [48] Hashin Z., Shtrikman S.J. A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials // *Appl. Phys.*, 1962, 33, 3125–3130.
- [49] Keblinski P., Prasher R., Eapen J. Thermal conductance of nanofluids: is the controversy over? // *J. Nanopart. Res.*, 2008, 10, 1089–1097.

- [50] Zhu H.T, Zhang C.Y., Tang Y.M., Wang J.X. Novel synthesis and thermal conductivity of CuO nanofluid // J. Phys. Chem. C, 2007, 111. 1646–1650.
- [51] Zhang X., Gu H., Fujii M. Experimental study on the effective thermal conductivity and thermal diffusivity of nanofluids // Int. J. Thermophysics, 2006, 27, 569–580.
- [52] Murshed S.M.S., Leong K.C., Yang C. Enhanced thermal conductivity of TiO<sub>2</sub>-water based nanofluids // Int. J. Therm. Sci., 2005, 44, 367–373.
- [53] Xuan Y., Li Q., Hu W. Aggregation structure and thermal conductivity of nanofluids // AIChE J. 2003, 49, 1038–1043.

# INTRABAND RESONANCE SCATTERING OF ELECTROMAGNETIC RADIATION IN ANISOTROPIC QUANTUM DOTS

A. V. Shorokhov<sup>1</sup>, V. A. Margulis<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Mordovian State University, Saransk

alex.shorokhov@mail.ru, theorphysics@mrsu.ru

**PACS 78.67.Hc, 78.30.Fs**

We have developed a theory of the one-phonon intraband resonance scattering of electromagnetic radiation (IRSER) in anisotropic quantum dots subjected to an arbitrarily directed magnetic field. The differential cross section of scattering is obtained. The resonance structure of the cross section is studied. It is shown that the quantum dot subjected in a magnetic field can be used as the detector of phonon modes. The interesting multiplet structure of the resonance peaks is studied.

**Keywords:** quantum dot, resonance scattering.

## 1. Introduction

Theoretical [1–7] and experimental [8–12] studies of the resonance scattering of electromagnetic radiation in quantum dots (QD) taking into account the interaction with optical phonons are of great interest because the understanding of the scattering mechanisms is of fundamental importance for the applications. If the energy levels of the structure are discrete, the scattering becomes stronger resonantly. Such resonance scattering can provide the direct information on the electronic structure, phonon spectrum, and optical properties of QDs [13]. The most part of investigations is devoted to studying the *interband* resonance scattering. However, we suppose that the *intraband* resonance scattering is also of great interest because the distance between discrete levels in QDs can be done of order the optical phonon energy with help of the magnetic field. As a result we can use the magnetic field as the effective instrument to control optical and phonon properties QDs. It is important to note that the optical phonon emission is known to play a dominant role in QDs among the scattering mechanisms present in polar semiconductors.

Modern nanotechnology enables one to fabricate quantum dots of different shapes. In the past years the significant interest has been given to quantum wells and QDs that are characterized by an asymmetric confining potential [14–16]. In this work we present a theoretical study of the intraband resonance scattering of electromagnetic radiation in an anisotropic quantum dot subjected to a uniform magnetic field arbitrarily directed with respect to the potential symmetry axes. The applied magnetic field gives us the possibility to change the distance between levels and to adjust the energy levels of QDs on the various phonon modes. The study of the different polarization for the incident and emitted radiation yields the additional information about the phonon spectrum. Note that the study of IRSER lets us to obtain the simple analytic formulae for the cross-section in the case of anisotropic QDs.

IRSER in our case can be qualitatively described in the following way: the absorption of quantum  $\hbar\omega_i$  of the high-frequency field (laser pump), emission of optical phonon  $\hbar\omega_q$  (photon  $\hbar\omega_s$ ) in an intermediate state and emission of photon  $\hbar\omega_s$  (optical phonon  $\hbar\omega_q$ ) in the initial state

(see Fig. 1). In this approach, the cross section of resonant scattering is calculated from third order time-dependent perturbation theory.

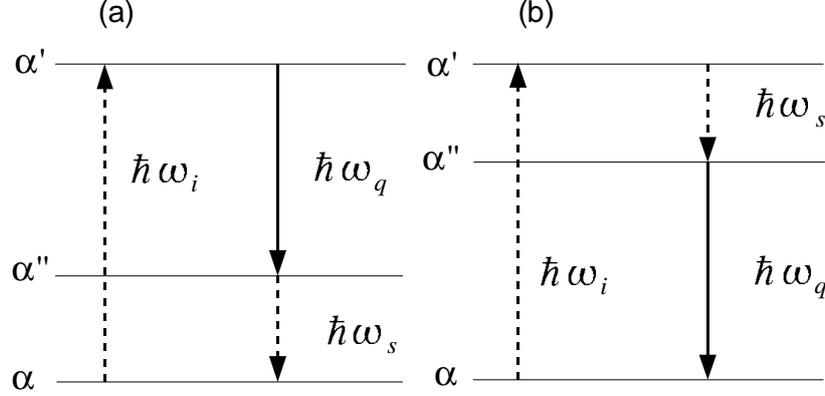


FIG. 1. Transitions leading to resonant absorption

We model the semiconductor QD using the asymmetric parabolic confinement  $V(r) = m^*(\Omega_x^2 x^2 + \Omega_y^2 y^2 + \Omega_z^2 z^2)/2$  (here  $m^*$  is the electron effective mass,  $\Omega_i$  ( $i = x, y, z$ ) are the characteristic frequencies of the parabolic potential). The spectrum of electrons in such dot placed in an arbitrarily directed magnetic field  $\mathbf{B}$  with the vector potential  $\mathbf{A} = (B_y z/2 - B_z y, 0, B_x y - B_y x/2)$  has the form  $\varepsilon_{nml} = \hbar\omega_1(n + 1/2) + \hbar\omega_2(m + 1/2) + \hbar\omega_3(l + 1/2)$  ( $n, m, l = 0, 1, 2, \dots$ ), where hybrid frequencies  $\omega_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ) are obtained from the sixth-order algebraic equation [18].

## 2. Differential cross section

The differential resonance cross section  $d^2\sigma/d\Omega d\omega_s$  of a volume  $V$  per unit solid angle  $d\Omega$  for incident radiation with the frequency  $\omega_i$  and emitted radiation with the frequency  $\omega_s$  is given by [5] in analogy with the Raman cross section

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} = \frac{V^2 \omega_s^3 n_i n_s^3}{8\pi^3 c^4 \omega_i} W(\omega_s, \mathbf{e}_s) \quad (1)$$

where  $n_i(n_s)$  is the refractive index of the medium with frequency  $\omega_i$  ( $\omega_s$ ),  $c$  is the velocity of light,  $\mathbf{e}_s$  is the unit polarization vector of the emitted radiation. The transition rate is calculated according to

$$W(\omega_s, \mathbf{e}_s) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha} |W_{\alpha\alpha}|^2 \delta(\hbar\omega_i - \hbar\omega_s - \hbar\omega_q), \quad (2)$$

where  $\alpha = (n, m, l)$  are the quantum numbers of the initial electron states in QD.

We consider only resonance transitions. In this case the scattering amplitude probability for phonon emission in QDs is described by a sum of two terms

$$W_{\alpha\alpha} = \sum_{\alpha', \alpha''} \frac{\langle \alpha | \hat{H}_R(\omega_s) | \alpha'' \rangle \langle \alpha'' | \hat{H}_L | \alpha' \rangle \langle \alpha' | \hat{H}_R(\omega_i) | \alpha \rangle}{(\varepsilon_{\alpha'} - \varepsilon_{\alpha} - \hbar\omega_i)(\varepsilon_{\alpha''} - \varepsilon_{\alpha} - \hbar\omega_i + \hbar\omega_q)} + \sum_{\alpha', \alpha''} \frac{\langle \alpha | \hat{H}_L | \alpha'' \rangle \langle \alpha'' | \hat{H}_R(\omega_s) | \alpha' \rangle \langle \alpha' | \hat{H}_R(\omega_i) | \alpha \rangle}{(\varepsilon_{\alpha'} - \varepsilon_{\alpha} - \hbar\omega_i)(\varepsilon_{\alpha''} - \varepsilon_{\alpha} - \hbar\omega_i + \hbar\omega_s)} \quad (3)$$

The first term in Eq. (3) corresponds to the transitions depicted on Fig. 1a, the second term in Eq. (3) corresponds to the transitions depicted on Figure 1b.

Here  $\hat{H}_L$  is the operator electron-phonon interaction

$$\hat{H}_L = \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}} C_{\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) + \text{c.c.}, \quad (4)$$

where  $D_{\mathbf{q}}$  is the electron-phonon coupling constant.

The operator of the electron-photon interaction can be expressed as

$$\hat{H}_R = \frac{e}{m^*} \sqrt{\frac{2\pi\hbar N}{\varepsilon\omega}} \mathbf{e}\mathbf{P}, \quad (5)$$

where  $N$  is the number of initial-state photons with frequency  $\omega$ ,  $\mathbf{e}$  is the polarization vector and  $\mathbf{P} = \mathbf{p} - e\mathbf{A}/c$  is the generalized momentum,  $\varepsilon$  is the real part of the dielectric constant.

A direct calculation of the matrix elements of electron-photon and electron-phonon interactions is a complicate problem in our case. However, the method of canonic transformation of the phase space allows us to resolve this problem using only simple calculations from linear algebra [18]. In particular, in our preceding papers we used this method to study hybrid [19], hybrid-phonon [20] and hybrid-impurity resonances in this system [21].

Using the results obtained in [19], we can write the matrix elements of the operator  $\hat{H}_R$  in the following form

$$\begin{aligned} \langle n'm'l' | \hat{H}_R | nml \rangle &= ie\hbar \sqrt{\frac{\pi N}{m^*\varepsilon\omega}} \times \left[ X_1 \sqrt{n+1} \delta_{n',n+1} \delta_{m',m} \delta_{l',l} \right. \\ &\quad \left. + X_2 \sqrt{m+1} \delta_{n,n'} \delta_{m',m+1} \delta_{l',l} + X_3 \sqrt{l+1} \delta_{n',n} \delta_{m',m} \delta_{l',l+1} \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

where the coefficients  $X_i$  ( $i = 1, 2, 3$ ) were found in [19].

We introduce the notation

$$\begin{aligned} J(n''m''l'', n'm'l') &= \left( \frac{n''!m''!l''!}{n'l'm'l'} \right)^{1/2} (-1)^{n'-n''} \\ &\quad \times (-1)^{m'-m''} (-1)^{l'-l''} \exp[i\varphi_1(n' - n'')] \\ &\quad \times \exp[i\varphi_2(m' - m'')] \exp[i\varphi_3(l' - l'')] g_1^{n'-n''} g_2^{m'-m''} \\ &\quad \times g_3^{l'-l''} L_{n''}^{n'-n''}(g_1^2) L_{m''}^{m'-m''}(g_2^2) L_{l''}^{l'-l''}(g_3^2). \end{aligned} \quad (7)$$

Here  $g_j = \sqrt{\lambda_j^2 + \kappa_j^2 l_j^4} / \sqrt{2} l_j$ ,  $\tan \varphi_j = \kappa_j l_j^2 / \lambda_j$ ,  $l_j = \sqrt{\hbar/m^*\omega_j}$  ( $j = 1, 2, 3$ ) are the hybrid lengths,  $L_n^{n'}(x)$  are the generalized Laguerre polynomials,  $\lambda_i = \hbar(b_{1i}q_x + b_{2i}q_y + b_{3i}q_z)$  ( $i = 1, 2, 3$ ),  $\kappa_{i-3} = b_{1i}q_x + b_{2i}q_y + b_{3i}q_z$  ( $i = 4, 5, 6$ ),  $b_{ji}$  are components of the transition matrix [21].

Using (7), we can write the matrix elements of the operator electron-phonon interaction as

$$\begin{aligned} \langle n'm'l' | \hat{H}_L | n''m''l'' \rangle &= \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}} \sqrt{N_{\mathbf{q}}} \exp(-g^2/2) \\ &\quad \times \exp[-(\kappa_1\lambda_1 + \kappa_2\lambda_2 + \kappa_3\lambda_3)i/2] J(n''m''l'', n'm'l'), \end{aligned} \quad (8)$$

where  $N_{\mathbf{q}}$  is the number of phonons with the wave vector  $\mathbf{q}$  and  $g^2 = g_1^2 + g_2^2 + g_3^2$ .

Substituting (6) and (8) into (3) after some cumbersome algebra it is possible to get analytic expression for  $W_{\alpha\alpha}$ . We consider only the resonance scattering. In this case the frequency of the pump is equal to the distance between the levels of QD. For definiteness, assume that we pump

the QD by the laser with frequency  $\omega_i = \omega_1$ . Then we need to keep only resonance terms in the formula for  $W_{\alpha\alpha}$ . In this case for the first term in Eq. (3), we obtain

$$\begin{aligned}
 & \sum_{\alpha', \alpha''} \frac{\langle \alpha | \hat{H}_R(\omega_s) | \alpha'' \rangle \langle \alpha'' | \hat{H}_L | \alpha' \rangle \langle \alpha' | \hat{H}_R(\omega_i) | \alpha \rangle}{(\varepsilon_{\alpha'} - \varepsilon_{\alpha} - \hbar\omega_i)(\varepsilon_{\alpha''} - \varepsilon_{\alpha} - \hbar\omega_i + \hbar\omega_{\mathbf{q}})} \\
 &= -\frac{\pi e^2}{m^* \varepsilon} \sqrt{\frac{N_i(N_s + 1)}{\omega_i \omega_s}} \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}} \sqrt{N_{\mathbf{q}}} \exp(-g^2/2) \\
 & \quad \times \exp[-(\kappa_1 \lambda_1 + \kappa_2 \lambda_2 + \kappa_3 \lambda_3) i/2] \frac{\sqrt{n+1} X_1^i}{\omega_1 - \omega_i} \\
 & \quad \times \left[ \frac{\sqrt{m+1} X_2^S J(nm + 1l, n + 1ml)}{\omega_2 - \omega_i + \omega_{\mathbf{q}}} + \frac{\sqrt{l+1} X_3^S J(nml + 1, n + 1ml)}{\omega_3 - \omega_i + \omega_{\mathbf{q}}} \right].
 \end{aligned} \tag{9}$$

Here the indexes  $i$  and  $s$  are referred to the incident and emitted photons, respectively.

The second term in (3) has the following form

$$\begin{aligned}
 & \sum_{\alpha', \alpha''} \frac{\langle \alpha | \hat{H}_L | \alpha'' \rangle \langle \alpha'' | \hat{H}_R(\omega_s) | \alpha' \rangle \langle \alpha' | \hat{H}_R(\omega_i) | \alpha \rangle}{(\varepsilon_{\alpha'} - \varepsilon_{\alpha} - \hbar\omega_i)(\varepsilon_{\alpha''} - \varepsilon_{\alpha} - \hbar\omega_i + \hbar\omega_s)} \\
 &= -\frac{\pi e^2}{m^* \varepsilon} \sqrt{\frac{N_i(N_s + 1)}{\omega_i \omega_s}} \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}} \sqrt{N_{\mathbf{q}}} \exp(-g^2/2) \\
 & \quad \times \exp[-(\kappa_1 \lambda_1 + \kappa_2 \lambda_2 + \kappa_3 \lambda_3) i/2] \frac{\sqrt{n+1} X_1^i}{\omega_1 - \omega_i} \\
 & \quad \times \left[ \frac{\sqrt{m} X_2^S J(nml, n + 1m - 1l)}{\omega_1 - \omega_2 - \omega_i + \omega_s} + \frac{\sqrt{l} X_3^S J(nml, n + 1ml - 1)}{\omega_1 - \omega_3 - \omega_i + \omega_s} \right].
 \end{aligned} \tag{10}$$

Now we need to sum these terms to get  $W_{\alpha\alpha}$ . Taking into account the conversation law  $\hbar\omega_i = \hbar\omega_{\mathbf{q}} + \hbar\omega_s$  we can transform denominators in Eq. (9) and Eq. (10). In this case we get for  $W_{\alpha\alpha}$  the following formula

$$\begin{aligned}
 W_{\alpha\alpha} &= -\frac{\pi e^2}{m^* \varepsilon} \sqrt{\frac{N_i(N_s + 1)}{\omega_i \omega_s}} \sum_{\mathbf{q}} D_{\mathbf{q}} \sqrt{N_{\mathbf{q}}} \exp(-g^2/2) \\
 & \quad \times \exp[-(\kappa_1 \lambda_1 + \kappa_2 \lambda_2 + \kappa_3 \lambda_3) i/2] \frac{\sqrt{n+1} X_1^i}{\omega_1 - \omega_i} \\
 & \quad \times \left\{ \frac{X_2^S}{\omega_2 - \omega_s} \left[ \sqrt{m+1} J(nm + 1l, n + 1ml) - \sqrt{m} J(nml, n + 1m - 1l) \right] \right. \\
 & \quad \left. + \frac{X_3^S}{\omega_3 - \omega_s} \left[ \sqrt{l+1} J(nml + 1, n + 1ml) - \sqrt{l} J(nml, n + 1ml - 1) \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{11}$$

We can transform the differences in Eq. (11) using the recurrent formula for the Laguerre polynomials  $xL_n^{\alpha+1} = (n + \alpha + 1)L_n^{\alpha}(x) - (n + 1)L_{n+1}^{\alpha}(x)$ . As a result we get for the first difference

$$\begin{aligned}
 & \sqrt{m+1} J(nm + 1l, n + 1ml) - \sqrt{m} J(nml, n + 1m - 1l) \\
 &= -\exp(i\varphi_1) \exp(-i\varphi_2) g_1 g_2 L_n^1(g_1^2) L_m(g_2^2) L_l(g_3^2)
 \end{aligned} \tag{12}$$

The second difference in Eq. (11) is calculated in analogy with Eq. (12). Using the obtained estimation, we get the following formula for the square of the scattering amplitude probability

$$\begin{aligned}
|W_{\alpha\alpha}|^2 &= \frac{\pi^2 e^4 N_i (N_s + 1)}{m^{*2} \omega_i \omega_s} \sum_{\mathbf{q}} |D_{\mathbf{q}}|^2 N_{\mathbf{q}} \exp(-g^2) g_1^2 \\
&\times [L_n^1(g_1^2)]^2 [L_m(g_2^2)]^2 [L_l(g_3^2)]^2 \frac{(n+1)(X_1^i)^2}{(\omega_1 - \omega_i)^2} \\
&\times \left| \frac{g_2 X_2^S}{\omega_2 - \omega_s} \exp(-i\varphi_2) + \frac{g_3 X_3^S}{\omega_3 - \omega_s} \exp(-i\varphi_3) \right|^2.
\end{aligned} \tag{13}$$

Then we can write the final formula for the cross-section taking into account the smearing of the hybrid levels by collisions

$$\begin{aligned}
\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} &= \frac{V \omega_s^2 n_i e^4 N_i (N_s + 1)}{4\hbar^2 n_s c^4 m^{*2}} \sum_{\mathbf{q}} |D_{\mathbf{q}}|^2 N_{\mathbf{q}} \exp(-g^2) \\
&\times g_1^2 [L_n^1(g_1^2)]^2 [L_m(g_2^2)]^2 [L_l(g_3^2)]^2 \frac{(n+1)(X_1^i)^2}{(\omega_1 - \omega_i)^2 + \Gamma^2} \\
&\times \left| \frac{g_2 X_2^S}{\omega_2 - \omega_s - i\Gamma} \exp(-i\varphi_2) + \frac{g_3 X_3^S}{\omega_3 - \omega_s - i\Gamma} \exp(-i\varphi_3) \right|^2 \\
&\times \delta(\omega_i - \omega_s - \omega_q),
\end{aligned} \tag{14}$$

where  $\Gamma$  is the lifetime broadening.

### 3. Results and discussions

Equation (14) clearly shows that if one ignores the optical phonons dispersion and if the frequency of the pump is equal to  $\omega_1$  then we have the input resonance on the frequency  $\omega_1$  and the output resonance on the frequencies  $\omega_2$  and  $\omega_3$ . Note that it is forbidden transitions with simultaneous changing more than one quantum numbers in the case of absorption (emission) of photon due to the selection rules. The possible transitions is shown on the Figure 2.

It is important to note that the hybrid frequency  $\omega_k$  ( $k = 1, 2, 3$ ) is determined by the magnitude and the direction of the magnetic field (i.e. they can be tuned with the help of the magnetic field). Hence, using the tunable laser and changing, for example, the magnitude of the magnetic field we can register phonon modes (with frequencies  $\omega_q = \omega_1 - \omega_2$  and  $\omega_q = \omega_1 - \omega_3$ ) in quantum dots as series resonance peaks in the dependence of the cross section on the magnetic field. The frequency of the phonon mode can be determined from the dependence of the magnetic field on the hybrid frequencies.

Let us now to study effects arising due to the dispersion of the phonons. Replacing the sum over the phonon wave vector by the integral in Equation (14) and assuming a parabolic dispersion low for long-wave phonons  $\omega_q = \omega_0(1 - \omega_0^{-2} V_s^2 q^2)$ , where  $\omega_0$  is the optical-phonon threshold frequency and  $V_s$  is the speed of sound, we can easily evaluate the integral with respect to  $|\mathbf{q}|$  thanks to the presence of a delta function  $\delta(\omega_i - \omega_s - \omega_q)$ .

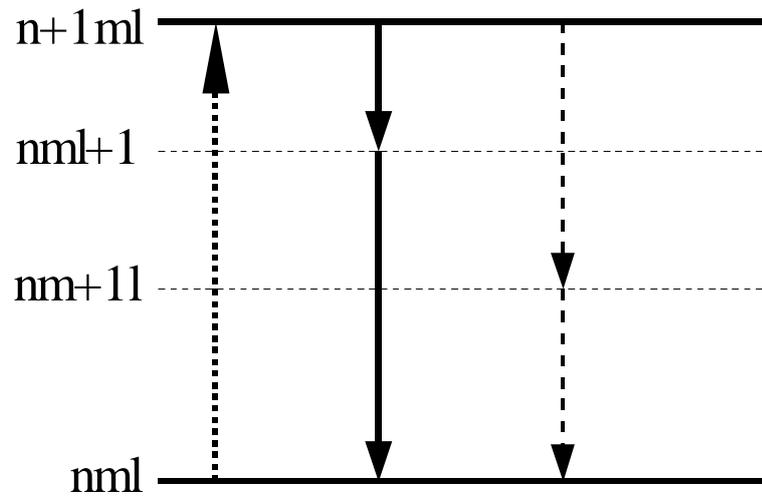


FIG. 2. Possible transitions leading to the resonant absorption in the case of anisotropic quantum dots. The dotted curve corresponds to the absorption of the pump field with the frequency  $\omega_1$ . The solid line corresponds to the transitions with the change of the quantum number  $m$ . The dashed curve corresponds to the transitions with the change of the quantum number  $l$ .

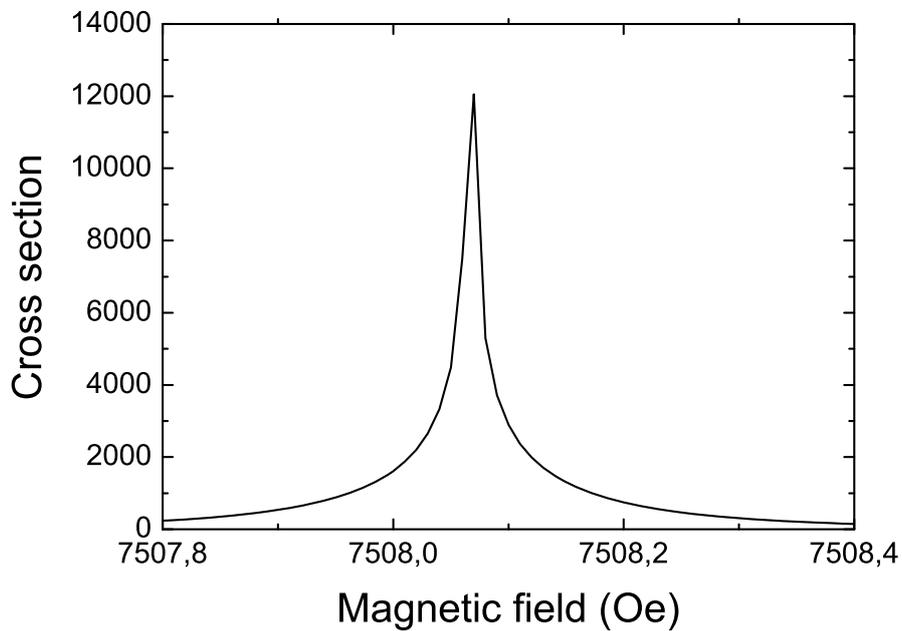


FIG. 3. Differential cross section (in arb. units) as a function of a magnetic field in the case of transition from the ground state and emission of PO-phonons,  $\omega_0 = 1.2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ,  $\omega_x = 1.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ,  $\omega_y = 1.4 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ,  $\omega_z = 7.1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ .

Converting to spherical coordinates we obtain the following equation for the differential cross section

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} &= \frac{V\omega_s^2 n_i e^4 N_i (N_s + 1) N_0 \omega_0^{3/2}}{8\hbar^2 V_s^3 n_s c^4 m^{*2} \sqrt{|\Delta\omega_0|}} \\ &\times \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta |D_{\mathbf{q}}|^2 \exp(-y^2) y_1^2 \\ &\times [L_n^1(y_1^2)]^2 [L_m(y_2^2)]^2 [L_l(y_3^2)]^2 \frac{(n+1)(X_1^i)^2}{(\omega_1 - \omega_i)^2 + \Gamma^2} \\ &\times \left| \frac{y_2 X_2^S}{\omega_2 - \omega_s - i\Gamma} \exp(-i\varphi_2) + \frac{y_3 X_3^S}{\omega_3 - \omega_s - i\Gamma} \exp(-i\varphi_3) \right|^2, \end{aligned} \quad (15)$$

Here we replace  $N_{\mathbf{q}}$  by the Plank distribution function  $N_0$ ,  $y_j$  can be obtained from  $g_j$  if we write the vector  $\mathbf{q}$  in the spherical coordinates,  $D_{\mathbf{q}}$  depends on the electron-phonon interaction and  $\Delta\omega_0 = \omega_1 - \omega_s - \omega_0$ .

Let us consider, first of all, the polarization potential scattering (PO phonons). In this case the electron-phonon coupling constant

$$|D_{\mathbf{q}}|^2 = \frac{2\sqrt{2}\pi\hbar^2\alpha_L\omega_0^{3/2}}{\sqrt{m^*q^2}}. \quad (16)$$

Then we can rewrite Equation (15) as

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s} &= \frac{\sqrt{2}\pi V\omega_s^2 n_i n_s^3 e^4 N_i (N_s + 1) N_0 \omega_0^2}{4V_s^3 c^4 m^{*3/2} \varepsilon^2 |\Delta\omega_0|^{3/2}} \\ &\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta |D_{\mathbf{q}}|^2 \exp(-y^2) y_1^2 \\ &\times [L_n^1(y_1^2)]^2 [L_m(y_2^2)]^2 [L_l(y_3^2)]^2 \frac{(n+1)(X_1^i)^2}{(\omega_1 - \omega_i)^2 + \Gamma^2} \\ &\times \left| \frac{y_2 X_2^S}{\omega_2 - \omega_s - i\Gamma} \exp(-i\varphi_2) + \frac{y_3 X_3^S}{\omega_3 - \omega_s - i\Gamma} \exp(-i\varphi_3) \right|^2, \end{aligned} \quad (17)$$

The cross section depends on the polarization both the input signal and output one. Let us consider the case when the polarization vector of the incident and emitted fields are perpendicular to the magnetic field. In this case the hybrid frequencies are determined by the formulae  $\omega_{1,2} = [\sqrt{(\Omega_x + \Omega_y)^2 + \omega_c^2} \pm \sqrt{(\Omega_x - \Omega_y)^2 + \omega_c^2}]/2$ ,  $\omega_3 = \Omega_z$ , and the values of  $y_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ) have the following form

$$\begin{aligned} y_j &= \frac{l_j}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\omega_0 |\Delta\omega_0|}{V_s^2}} \frac{\sin\theta}{\sqrt{\omega_c^2 \Omega_x^2 + (\Omega_x^2 - \omega_j^2)^2}} \\ &\times [(\Omega_x^2 - \omega_i^2)^2 \sin^2\varphi + \omega_c^2 \omega_i^2 \cos^2\varphi]^{1/2} \end{aligned} \quad (18)$$

Note that in this case  $X_j^i = X_j^S$  ( $j = 1, 2, 3$ ). Equation (17) clearly shows that the Raman cross section has singularities at the points where  $\Delta\omega_0 = 0$ . On the Figure 3 it is shown the dependence of the Raman cross section on the magnetic field (here we taken into account the finite phonon relaxation time).

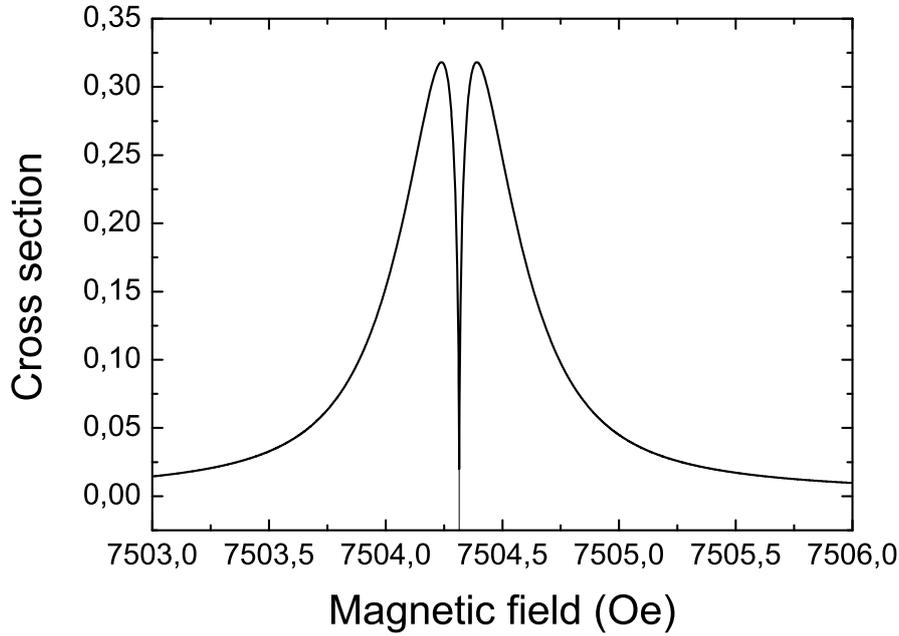


FIG. 4. Differential cross section (in arb. units) as a function of a magnetic field in the case of transition from the ground state and emission of DO-phonons, Other parameters coincide with those of Fig. 3

The different situation takes place in the case of deformation potential scattering (DO phonons). The cross section of deformation potential scattering connected with one of polarization potential scattering by the following estimation

$$\frac{d^2\sigma_{PO}}{d\Omega d\omega_s} = \frac{mV_s^2}{2\hbar|\Delta\omega_0|} \frac{d^2\sigma_{DO}}{d\Omega d\omega_s} \quad (19)$$

It is important to note that in the points where  $\Delta\omega_0 = 0$  the differential cross section is equal to zero in contradiction to the case of PO-phonons. In the case of DO-phonons the cross section has the complex doublet structure. The width of the resonance curve is enough small (of order 1 Oe) in this situation. In the most simple case of transitions from the ground state  $n = m = l = 0$  the resonance curve consists of two symmetrically positioned sharp peaks to the left and right of the point  $\Delta\omega_0 = 0$  (Fig.4). In the case of transitions from the state  $n = m = l = 1$  each of the doublet peaks splits up into two ones (Fig.5). If we take into account the finite phonon relaxation time in QDs, the resonance curve doesn't change its form in the difference from the polarization scattering but its minimum displaces in the point where  $\Delta\omega + \tau^{-1} = 0$  (here  $\tau$  is the relaxation time).

In conclusion, we have investigated theoretically the intraband resonance scattering of electromagnetic radiation in the anisotropic quantum dots in the presence of arbitrarily directed magnetic field. We showed that resonance scattering lets us to detect phonon modes in QD using the tunable laser and changing magnetic field. If we ignore optical phonon dispersion, we have a resonance peak corresponding to the emission of optical phonon mode. The interesting doublet structure of peaks arises if one takes into account the dispersion of long-wave optical phonons in the case of deformation scattering. In this case the resonances let us to observe the

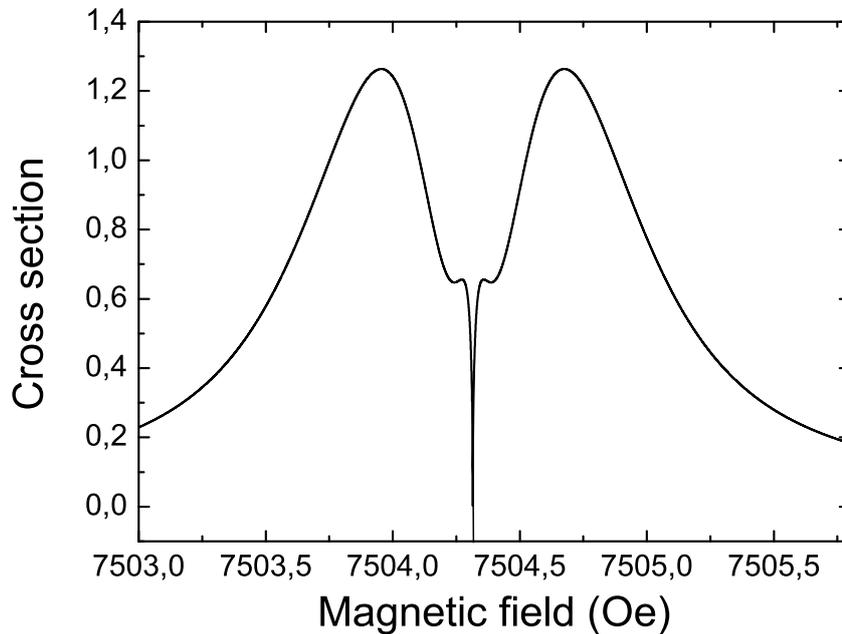


FIG. 5. Differential cross section (in arb. units) as a function of a magnetic field in the case of transition from the state  $n = m = l = 1$  and emission of DO-phonons. Other parameters coincide with those of Fig. 3

threshold frequency of optical phonons. In the resonance point the cross section is equal to zero but in a small neighborhood of this point cross section has symmetrically positioned (to the left and right) peaks. The number of peaks depends on the initial quantum state. We hope that our calculations can further stimulate more experimental measurements on the resonance scattering in semiconductor QDs.

Present work was supported by the Russian Foundation for Basic Research and the Grant of President of Russia for Young Scientists (MK-2062.2008.2).

## References

- [1] Fomin V. M., Gladilin V. N., Devreese J. T., Pokatilov E. P., Balaban S. N., and Klimin S. N. // *Phys. Rev. B*, 1998, 57, 2415.
- [2] Menéndez-Proupin E., Trallero-Giner C., and Ulloa S. E. // *Phys. Rev. B*, 1999, 60, 16747.
- [3] Klimin S. N., Fomin V. M., Devreese J. T. and Bimberg D. // *Phys. Rev. B*, 2008, 77, 045307.
- [4] Rodríguez-Suarez R., Menéndez-Proupin E., Trallero-Giner C., and Cardona M. // *Phys. Rev. B*, 2000, 62, 11006.
- [5] Chamberlain M. P., Trallero-Giner C., and Cardona M. // *Phys. Rev. B*, 1995, 51, 1680.
- [6] Fedorov A. V., Baranov A.V., and Inoue K. // *Phys. Rev. B*, 1997, 56, 7491.
- [7] Menéndez-Proupin E. and Cabo-Bisset Nana // *Phys. Rev. B*, 2002, 66, 085317.
- [8] Heitz R., Born H. Hoffmann A., Bimberg D., Mukhametzhanov I., and Madhukar A. // *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 77, 3746.
- [9] Milekhin A. G., Toropov A. I., Bakarov A. K., Tenne D. A., Zanelatto G., and Galzerani J. C., Schulze S. and Zahn D. R. T., *Phys. Rev. B*, 2004, 70, 085314.
- [10] Choi W. J., Rho H., Song J. D., Lee J. I., and Cho Y. H. // *Physica E (Amsterdam)*, 2005, 26, 115.

- [11] Sarkar D., van der Meulen H. P., Calleja J. M., Meyer J. M., Haug R. J., and Pierz K. // *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92, 181909.
- [12] Sotomayor Torres C. M., Lockwood D. J., and Wang P. D. // *J. Electron. Mater.*, 2000, 29, 576.
- [13] Cardona M. and Güntherodt G., in *Light Scattering in Solids V*, Topics in Applied Physics, Vol. 66 // Springer, Heidelberg, 1989.
- [14] Ahn D. and Chuang S.L. // *IEEE J. Quantum Electron.*, 1987, 23, 2196.
- [15] Zhang L. // *Superlatt. Microstruct.*, 2005, 37, 261.
- [16] Yildirim H. and Tomak M. // *Eur. Phys. J. B*, 2006, 50, 559.
- [17] Fossard F., Helman A., Fishman G., Julien F. H., Brault J. Gendry M., Peronne E. and Alexandrou A., Schacham S. E., Bahir G. and Finkman E. // *Phys. Rev. B*, 2004, 69, 155333.
- [18] Geyler V. A. and Shorokhov A.V. // *Phys. Lett. A*, 2005, 104, 1.
- [19] Geyler V. A., Margulis V. A., and Shorokhov A. V. // *Phys. Rev. B*, 2001, 63, 245316.
- [20] Margulis V. A. and Shorokhov A. V. // *Physica E (Amsterdam)*, 2009, 41, 483.
- [21] Margulis V. A. and Shorokhov A. V. // *Phys. Rev. B*, 2002, 66, 165324.

## ИНФОРМАЦИЯ И ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

### Требования к оформлению статей для журнала «Наносистемы: физика, химия, математика»

#### Основные положения

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. Для статей, написанных на русском языке необходимо предоставить перевод названия и аннотации на английский язык. Все статьи рецензируются, после чего при необходимости возвращаются автору на доработку. Плата с аспирантов за публикацию рукописей не взимается.

#### Предоставляемые материалы

1. Файл статьи на русском или английском языке, содержащий индекс УДК, название статьи, инициалы и фамилию авторов, полное название места работы, электронный адрес, аннотацию, ключевые слова, индекс PACS (рекомендовано), текст статьи, список литературы.
2. Файлы с иллюстрациями, файлы с таблицами.
3. Файл с переводом на английский язык названия статьи, фамилии и инициалов авторов, названия места работы, аннотации.
4. Сопроводительное письмо, содержащее информацию о статье (на русском языке: название статьи, индекс УДК, ключевые слова, аннотация, литература; на английском языке: название статьи, авторы, ключевые слова, аннотация) 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 или присланы на электронный адрес [popov@mail.ifmo.ru](mailto:popov@mail.ifmo.ru).

#### Требования к оформлению текста

Статьи выполняются в текстовых редакторах MS Word или LaTeX (необходимо приложить копию pdf). В названии файлов используется английский алфавит. 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.

Название разделов печатаются шрифтом Times New Roman, 12 pt, полужирный, межстрочный интервал - 1, выравнивается по левому краю, отделяется от предыдущего раздела полусторонней 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. Образец подписи:

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.

Ссылки на список литературы даются только в тексте статьи цифрами в квадратных скобках. Список литературы оформляется по следующему образцу:

1. Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название книги. Наука, СПб., 2000, 281 с.
2. Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название статьи. Название журнала, 2000, 1(5), 17-23.
3. Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название доклада. Сборник трудов конференции «Название конференции», место и дата проведения.
4. Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название статьи. 2010. (<http://books.ifmo.ru/ntv>).
5. Название патента: пат.1111111 Рос. Федерация: МПК H04 B 1/36, Иванов И.И., заяв. и патентообл. НИИОГОГО, N 2000131517/09, Бюл. N 12, 3с.

### **Требования к иллюстрациям**

Иллюстрации предоставляются отдельными черно-белыми файлами. Форматы файлов - jpeg, eps, tiff.

## Руководство по подготовке статьи в $\text{\LaTeX}$

### 1. Основные положения

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. Для статей, написанных на русском языке необходимо предоставить перевод названия и аннотации на английский язык. Все статьи рецензируются, после чего при необходимости возвращаются автору на доработку.

### 2. Предоставляемые материалы

- (1) Файл статьи на русском или английском языке, содержащий индекс УДК, название статьи, инициалы и фамилию авторов, полное название места работы, электронный адрес, аннотацию, ключевые слова, индекс PACS, текст статьи, список литературы.
- (2) Файлы с иллюстрациями, файлы с таблицами.
- (3) Файл с переводом на английский язык названия статьи, фамилии и инициалов авторов, названия места работы, аннотации.
- (4) Сопроводительное письмо, содержащее информацию о статье (на русском языке: название статьи, индекс УДК, ключевые слова, аннотация, литература; на английском языке: название статьи, авторы, ключевые слова, аннотация) и о всех авторах (фамилии, имена, отчества, полное название мест работы, почтовый адрес с индексом, номер контактного телефона с кодом города, электронный адрес).

Авторские материалы могут быть переданы в редакцию на любом электронном носителе или присланы на электронный адрес `ropov@mail.ifmo.ru`.

### 3. Требования к оформлению текста

Статьи выполняются в текстовых редакторах MS Word или  $\text{\LaTeX}$ . При использовании формата  $\text{\LaTeX}$  вы можете использовать любые классы, входящие в стандартные дистрибутивы, однако вы можете ускорить процесс подготовки статьи к печати, если воспользуетесь классом `nsart.cls`. Объем статей указан в таблице 3.

| Тип публикации           | Объем в страницах |
|--------------------------|-------------------|
| Краткое сообщение        | 4-6 страниц       |
| Исследовательская статья | 6-15 страниц      |
| Обзоров                  | до 30             |

ТАБЛИЦА 1. Объем статей

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. Название разделов

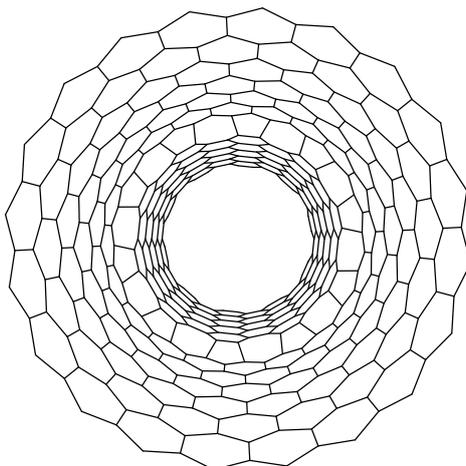


Рис. 1. Текст подписи к рисунку

печатаются шрифтом Arial, 12 pt, полужирный, межстрочный интервал — 1, выравнивается по левому краю, отделяется от предыдущего раздела полуторной пустой строкой. Название подразделов печатаются шрифтом Arial, 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.

### 3.1. Набор формул в редакторе MS Word

При оформлении статьи в MS Word, формулы набираются в редакторе Math Type. Функции 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.

### 3.2. Оформление списка литературы

Ссылки на список литературы даются только в тексте статьи цифрами в квадратных скобках. Список литературы оформляется по следующему образцу:

#### Литература

- [1] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название книги // Наука, С.-П., 2000, 281 стр.
- [2] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название статьи // Название журнала, 2000, 1(1), 17-23.
- [3] Фамилия И.О., Фамилия И.О. Название доклада // Сборник трудов конференции «Название конференции», место и дата проведения.

### 3.3. Требования к иллюстрациям

Иллюстрации предоставляются отдельными черно-белыми файлами. Форматы файлов: jpeg, eps, tiff. Текст статьи должен содержать указания для размещения рисунков, также как и подписи к рисункам, см. например Рис. 3.3.

### 3.4. Требования к названиям файлов

В названиях файлов используется английский алфавит. Пожалуйста, указывайте расширения файлов, соответствующие их содержанию. Старайтесь выбирать названия файлов рисунков согласованными с их номерами в статье, например: fig1.eps, fig2.eps и т.п.

## 4. 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.

### 4.1. Рисунки в тексте

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.

## 5. Класс nsart

Для упрощения подготовки статьи в  $\LaTeX$  для публикации в журнале «Наноструктуры: физика, химия, математика» мы подготовили класс `nsart.cls`, использование которого ускорит публикацию статьи.

### 5.1. Набор формул

Для набора выделенных формул вы можете использовать окружение `equation`, например

$$\frac{x + 2y^z}{4 - \sin x} = \sqrt[y]{\sin \frac{x + y}{z + y}}. \quad (1)$$

## **6. Образец оформления сведений об авторах**

(Полное название статьи)

### **СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ**

Фамилия

Имя

Отчество

Название основного места работы

Должность

Ученая степень

Ученое звание

Домашний адрес

Домашний телефон

Рабочий телефон

Мобильный телефон

Адрес электронной почты

Last name

First name

The organization name

Position

Scientific degree

Academic rank

Personal address

Home phone number

Work phone number

Mobile phone number

E-mail

## **7. Образец оформления сведений о статье**

### **СВЕДЕНИЯ О СТАТЬЕ**

На русском языке:

Авторы (И.О. Фамилия)

Название статьи

УДК

Аннотация

Ключевые слова

Список литературы

На английском языке:

Авторы (Имя Фамилия)

Название статьи

УДК

Аннотация

Ключевые слова

## SUMMARY

### PHASE TRANSITION AND STORAGE OF QUANTUM OPTICAL INFORMATION USING POLARITONS IN SPATIALLY-PERIODICAL STRUCTURES

A.P. Alodjants, S.M. Arakelian, S.N. Bagayev

In the paper we discuss various aspects both of phase transition and Bose-Einstein condensation (BEC) problems for 2D gas for polaritons forming in semiconductor and atomic micro- and nanostructures. The consideration is carried out taking into account current experimental facilities and technological achievements. We offer new type of spatially-periodical structure – polaritonic crystal (PolC), formed by 2D lattice of trapped two level atoms interacting with e.m. field in the lattice of tunnel-coupled microcavities. The main accent made on investigation of mechanisms of coherent polariton formation, which are defined as coupled states of optical field and atomic medium for low branch polaritons. We analyze different cases of variation (reduction) of group velocity of optical wave packets under the condition of quasi-condensation (or true condensation) phenomenon for polaritons. We have shown that PolC structure admits complete localization of polaritons which can be used for low branch polariton quasi-condensation as well as for recording and storage of quantum optical information for spreading optical irradiation.

**Keywords:** phase transitions, spatially-periodical media and photonic crystals, polaritons, quantum information

*Alodjants Alexander Pavlovich* – Vladimir State University, Professor, D.Sc., alodjants@vlsu.ru

*Arakelian Sergey Martirosovich* – Vladimir State University, Professor, D.Sc., arak@vlsu.ru

*Bagaev Sergey Nikolaevich* – Laser Physics Institute of RAS (Novosibirsk), Director of the Institute, Academician, D.Sc., bagayev@laser.nsc.ru

### SIZE, MORPHOLOGY AND STRUCTURE OF THE PARTICLES OF ZIRCONIA NANOPOWDER OBTAINED UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

O.V. Almjasheva, B.A. Fedorov, A.V. Smirnov, V.V. Gusarov

The morphological and dimensional parameters of the nanoparticles  $ZrO_2$ , synthesized under hydrothermal conditions are determined by transmission electron microscopy, small-angle and wide angle X-ray diffraction, dynamic light scattering, adsorption and desorption of gases on the surface. It is shown that only a joint analysis of the results of several methods allows obtaining reliable information about these parameters of the nanoparticles. On the basis of the study obtained under hydrothermal conditions  $ZrO_2$  nanoparticles are characterized by an oval (nearly round) shape, narrow particle size distribution and average size of about 12–18 nm.

**Keywords:** nanoparticles, nanopowder, zirconium oxide, hydrothermal synthesis, structure of nanocrystal, form and size nanoparticles, electron microscopy, X-ray scattering, dynamic light scattering.

*Almjasheva Oksana Vladimirovna* – Institute of macromolecular compounds of RAS, Senior Staff Scientist, Ph.D., almjasheva@mail.ru

*Fedorov Boris Alexandrovich* – Saint Petersburg State University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Professor, D.Sc.

*Smirnov Alexander Vital'evich* – Saint Petersburg State University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Associate Professor, Ph.D.

*Gusarov Victor Vladimirovich* – Saint Petersburg State Technological Institute (Technical University), Head of Department, Corresponding member of RAS, D.Sc., victor.v.gusarov@gmail.ru

## NANOPOROUS MATRICES NPG-7 AND NPG-17 – OPPORTUNITIES OF USING IN OPTICAL EXPERIMENT

**O.V. Andreeva, I.E. Obyknovennaya**

Characteristics of nanoporous matrices NPG-7 and NPG-17 producing from two-phase glass «DV-1» according to technology which was developed in State Optical Institute named by S.I. Vavilov are presented. The opportunities and results of using them in different scientific and technical areas are discussed.

**Keywords:** nanoporous glasses, nanocomposite, pore diameter, free pore volume, unshrinkable recording media, fullerene-containing nanoporous matrices, nanocomposite with vanadium dioxide, phase states and phase transitions diagnostics.

*Andreeva Olga Vladimirovna* – Saint Petersburg State University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Associate Professor, Ph.D., olga\_andreeva@mail.ru

*Obyknovennaya Irina Evgen'evna* – Saint Petersburg State University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Staff Scientist, Ph.D.

## STRUCTURE OF CARBYNOID NANOTUBES

**E.A. Belenkov, I.V. Shahova**

The theoretical analysis of possible structure of carbynoid layers and nanotubes was carried out. The geometrical optimized structure fragments of layers, fragments of nanotubes and carbynofullerenes, consisting from of carbyne chains connected among themselves by carbon atoms in the state of sp<sup>2</sup> hybridization was calculated. The energy characteristics carbynoid nanostructures were determined. Was established, that nanotubes should be formed from carbynoid layers, if the number of carbyne chains in cross section layer will be 7 and more.

**Keywords:** carbyne, carbon nanotubes, fullerenes, computer modeling, structure formation.

*Belenkov Evgeniy Anatol'evich* – Chelyabinsk State University, Professor, D.Sc., Professor, belenkov@csu.ru

*Shahova Irina Valer'evna* – Chelyabinsk State University, Post-graduate student

## NANOTUBULAR COMPOSITES: SIMULATION OF CAPILLARY FILLING OF MoS<sub>2</sub> NANOTUBES BY TiCl<sub>4</sub> MOLECULES

A.N. Enyashin, A. L. Ivanovskii

The results of molecular dynamics simulations of the capillary filling process of MoS<sub>2</sub> nanotubes by TiCl<sub>4</sub> molecules and the formation of the nanotubular composites TiCl<sub>4</sub>@TMoS<sub>2</sub> are presented.

**Keywords:** MoS<sub>2</sub> nanotubes, capillary imbibition, TiCl<sub>4</sub>, simulation.

*Enyashin Andrey Nikolaevich* – Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of RAS, Senior Staff Scientist, Ph.D., enyashin@ihim.uran.ru

*Ivanovskii Alexander Leonidovich* – Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of RAS, Head of Laboratory, D.Sc., Professor, ivanovskii@ihim.uran.ru

## PRICIPLE OF MODULAR BUILDING OF NANOSTRUCTURES: THE INFORMATION CODES AND THE COMBINATORIAL DESIGN

V.V. Ivanov, V.M. Talanov

The principle of modular building of nanostructures has been formulated. The problems of the choice of the module for modular design and the algorithm of combinatorial modeling both have been described. The symbolic description of nanostructures by using of information structural codes has been moved. The possible 1D one-periodic and 2D two-periodic nanostructures from polygons with identical topologies and the corresponding plane and volume cyclic and spiral nanostructures by combinatorial modeling method have been designed. The multitudes of the 1D and the 2D base totalities of atoms have been fixed. The brief review of research papers about crystal chemical peculiarities of the inorganic substances building, the structures of which are included the designed nanostructures as the structural fragments have been presented. The results of combinatorial modular design of the polygonal nanostructures may be used for modeling new structural types of crystals, the structures of which are included polygon-like structural fragments from atoms, 1D and 2D polyhedral modules and modular blocks.

**Keywords:** the principle of modular building, information structural code, combinatorial modeling, modular design, polygons, polyhedron, nanostructures

*Ivanov Valeriy Vladimirovich* – South Russia State Technical University (Novocherkassk polytechnic institute), Associate Professor, Ph.D.

*Talanov Valeriy Mikhailovich* – South Russia State Technical University (Novocherkassk polytechnic institute), Head of Department, D.Sc., Professor, valtanov@mail.ru

## RESONANCE ONE-BODY SCATTERING ON A JUNCTION

G. Martin, A.M. Yafyasov, B.S. Pavlov

In this paper we propose a synthesis of various approaches mixing computational modeling, solving complex and sometimes ill-posed inverse problems and the development of efficient analytic perturbation procedures, which offer an analytic path to the solution of the

mathematical design and optimization problems for constructing quantum networks with prescribed transport properties. We consider the simplest sort of 2D quantum networks — the junctions — and focus on the problems of the resonance scattering, caused by the spectral properties of the relevant Schrödinger operator on the vertex domain. Typically, 1D features appear in the form of the single-mode scattering on the first spectral (energy) band in the resulting solvable model, but the analysis of multi-mode scattering is possible with our methodology. However, this comes at the price of assuming realistic (as opposed to quite general) matching between the scattering Ansatz in the wires and the solution of the Schrödinger equation on the vertex domain. Here this matching is based on a recently developed version of the Dirichlet-to-Neumann map. We are further able to observe the transformation of the discrete spectrum of the Schrödinger operator on the vertex domain into the resonance features of the relevant scattering problem.

**Keywords:** scattering, junction

*Martin Gaven* – New Zealand Institute for Advanced Study, Massey University, Auckland,  
*Yafyasov Adil' Mal'kovich* – V. Fock Institute for Physics at the St. Petersburg University,  
D.Sc., Professor,

*Pavlov Boris Sergeevich* – New Zealand Institute for Advanced Study, V. Fock Institute for  
Physics at the St. Petersburg University, D.Sc., Professor, pavlovenator@gmail.com

## EVOLUTIONARY APPROACH TO NANOSTRUCTURES FORMATION

I.V. Melikhov

A model for nanostructures formation as a result of isolation of nanoparticles from supersaturated environment with their subsequent modification with the purpose of giving them needed qualities is suggested. Merging of nanoparticles into aggregations and merging of the aggregations with each other is taken into consideration. Discrete and continual equations of the balance of the number of nanoparticles and aggregations, allowing for a possibility of their consolidation and disintegration have been given. Continual equation is reduced to the evolutionary equation of the Fokker-Planck type, including frequency functions, which describe the process of self-organization of the aggregations through selection of more stable forms. Every stage of modification is characterized by its own frequency functions which are subject to an independent finding. Frequency functions for all kinds of impact used during the nanostructures formation might become the basis for the methodology of their optimal synthesis.

**Keywords:** nucleation and growth of nanoparticles, aggregation and agglomeration, physical and chemical modification, Fokker-Planck equation.

*Melikhov Igor Vital'evich* – Moscow State University, Chief scientist, Corresponding Member of RAS, D.Sc., Professor, melikhov@radio.chem.msu.ru

## MODELING OF TRANSITION COEFFICIENTS OF NANOFUIDS

**V.Ya. Rudyak, A.A. Belkin**

This paper discusses the mechanisms of transport processes in nanofluids, as well as the results of investigations of the properties of these processes and the transport coefficients. Characteristics of liquids analyzed in terms of the effect of nanoparticles on the relaxation processes in the dispersed system and the interaction of nanoparticles with the solvent. Particular attention is paid to the results of simulation of diffusion, viscosity and thermal conductivity by the molecular dynamics method.

**Keywords:** nanofluids, thermal conductivity, diffusion, viscosity, molecular dynamics method.

*Rudyak Valerii Yakovlevich* – Baker Atlas Russian Scientific Center, Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering, Head of Department, D.Sc., Professor, valery.rudyak@mail.ru,

*Belkin Alexander Anatol'evich* – Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering, Associate Professor, Ph.D., a\_belkin@ngs.ru

## INTRABAND RESONANCE SCATTERING OF ELECTROMAGNETIC RADIATION IN ANISOTROPIC QUANTUM DOTS

**A.V. Shorokhov, V.A. Margulis**

We have developed a theory of the one-phonon intraband resonance scattering of electromagnetic radiation (IRSER) in anisotropic quantum dots subjected to an arbitrarily directed magnetic field. The differential cross section of scattering is obtained. The resonance structure of the cross section is studied. It is shown that the quantum dot subjected in a magnetic field can be used as the detector of phonon modes. The interesting multiplet structure of the resonance peaks is studied.

**Keywords:** quantum dot, resonance scattering.

*Shorokhov Alexey Vladimirovich* – Mordovian State University, Associate Professor, Ph.D., alex.shorokhov@mail.ru

*Margulis Viktor Alexandrovich* – Mordovian State University, Head of Department, D.Sc., Professor, theorphysics@mrsu.ru



# **НАНОСИСТЕМЫ:** **ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА**

## **Журнал зарегистрирован**

Федеральной службой по надзору в сфере связи и массовых коммуникаций  
(свидетельство ПИ № ФС 77-42762 от 25.11.2010 г.)

**Учредитель:** ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный  
университет информационных технологий, механики и оптики»

**Издатель:** ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный  
университет информационных технологий, механики и оптики»

**Отпечатано** в учреждении «Университетские телекоммуникации»  
Адрес: 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49

## **Подписка на журнал НФХМ**

На 2011 год подписка осуществляется через редакцию журнала.

Ответственный за подписку: И.В. Блинова.

Тел.: (812)232-67-65, электронный адрес: [ropov@mail.ifmo.ru](mailto:ropov@mail.ifmo.ru)

Информация об условиях подписки помещена на сайте

<http://books.ifmo.ru/nanojournal>